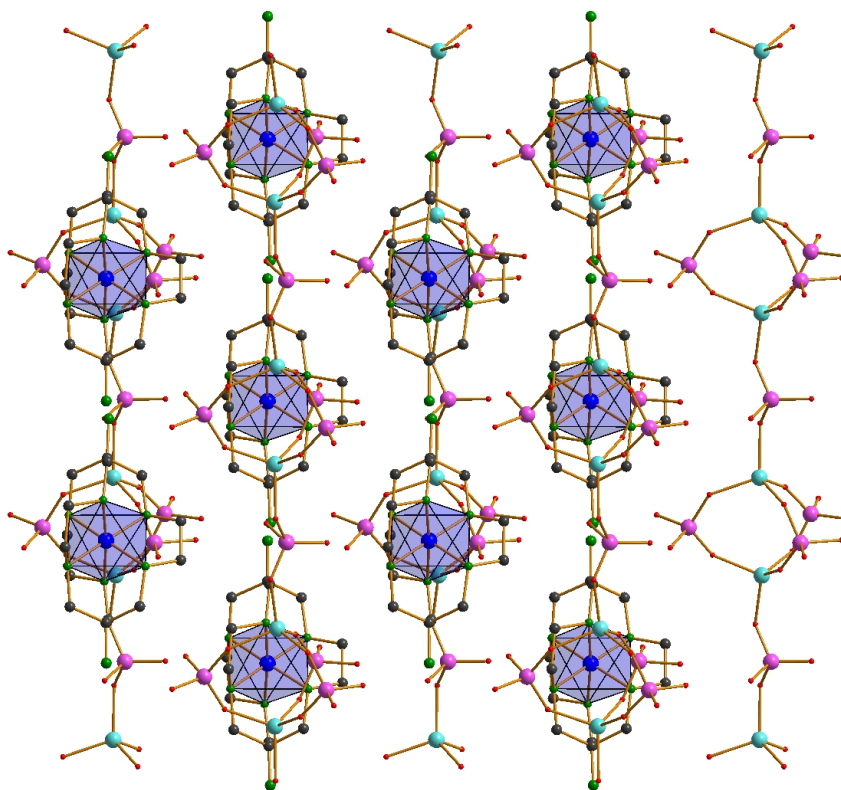


# Der Einsatz von käfigartigen Metallkomplexen in der strukturdirigierenden Synthese von mikroporösen Festkörpern



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Chem. Stefan Klingelhöfer

geboren am 19.01.1977 in Hannover

**2006**





# **Der Einsatz von käfigartigen Metallkomplexen in der strukturdirigierenden Synthese von mikroporösen Festkörpern**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Stefan Klingelhöfer

geboren am 19.01.1977 in Hannover

**2006**

Referent:	Prof. Peter Behrens
Korreferent:	Prof. Michael Binnewies
Tag der Promotion:	14.09.2006

## Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §6.b der Gemeinsamen Ordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover für die Promotion zum „Doktor der Naturwissenschaften“, dass ich die Dissertation unter dem Titel *„Der Einsatz von käfigartigen Metallkomplexen in der strukturdirigierenden Synthese von mikroporösen Festkörpern“* selbst verfasst habe und die benutzten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben habe.

Gemäß §6.c erkläre ich weiterhin, dass diese Dissertation noch nicht veröffentlicht und in keiner Form als Prüfungsarbeit verwendet wurde.

Hannover, den 16.10.2006

Dipl.-Chem. Stefan Klingelhöfer



## Kurzzusammenfassung

Mikroporöse anorganische Festkörper zeichnen sich durch Hohlraumstrukturen aus und werden u.a. als Katalysatoren oder Ionentauscher in technischen Prozessen eingesetzt. Die aktuelle Forschung auf dem Gebiet dieser Substanzklasse beinhaltet auch die Synthese neuer Verbindungen mit ungewöhnlichen Kristallstrukturen. In dieser Arbeit wurden sieben neue Metallophosphate – die Verbindungen UH-6 und UH-8 bis UH-13 – synthetisiert und ihre Kristallstrukturen bestimmt. Die Darstellungen erfolgten in Hydrothermalsynthesen, bei denen chirale käfigartige *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Metallkomplexe als strukturdirigierende Agentien (SDAs) eingesetzt wurden. Ihr Einsatz erfolgte unter anderem vor dem Hintergrund, die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Metallophosphatstrukturen zu untersuchen: Durch die hohe Anzahl an Aminogruppen eignen sie sich prinzipiell sehr gut als SDAs, da diese Wasserstoffbrückenbindungen zum Wirtgerüst eingehen können und somit gewisse Symmetrieelemente oder Chiralität übertragen können. Aufgrund ihrer starren Käfigstruktur besitzen die eingesetzten Komplexe das Potential für die Synthese chiraler Metallophosphate, da sie eine sehr hohe Stabilität gegenüber Racemisierungsprozessen aufweisen.

Die Charakterisierung der Metallophosphatstrukturen erfolgte im Wesentlichen mittels der Röntgen-Einkristalldiffraktometrie. Die einzelnen Strukturen wurden miteinander verglichen, wobei als Fazit festgestellt werden konnte, dass ein höherer pH-Wert des Synthesegels zu höher kondensierten Gerüststrukturen führte. Die Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkungen nahm parallel dazu ab, während zunehmend Wechselwirkungen zwischen den eingelagerten Komplexkationen nachgewiesen wurden. Zum Teil sind die Metallophosphate aus Baueinheiten aufgebaut, die auch in anderen zeotypen Verbindungen wie Gismondin und Chabazit auftreten. Die Gesamtstrukturen sind dagegen bisher einzigartig und weisen interessante Topologien auf.

Die Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkungen äußert sich teilweise in einem Symmetrietransfer vom SDA auf das anorganische Gerüst. Außerdem weisen drei der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen chirale Strukturen auf. Um die Möglichkeit der Synthese eines enantiomerenreinen Metallophosphats zu überprüfen, wurde die Darstellung des chiralen Zincophosphats UH-6 mit dem  $\Delta$ -Enantiomer des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexes durchgeführt. Eine nachträgliche Bestimmung der optischen Reinheit führte zu dem Resultat, dass der Komplex unter den Reaktionsbedingungen nahezu keiner Racemisierung unterliegt.

**Schlagwörter:** Metallophosphate, Chiralität, Käfigkomplexe, Cobaltkomplexe



## Abstract

Microporous inorganic frameworks are used as catalysts or ion exchangers in various technical applications. Among other topics, current research deals with the synthesis of new framework types with unusual crystal structures. In this work, seven novel metallophosphates – namely UH-6 and the compounds UH-8 to UH-13 – were synthesized and their crystal structures were determined. Reactions were performed as hydrothermal syntheses by employing chiral cage-like *sarcophagine* and *sepulchrates* metal complexes as structure-directing agents (SDAs). These molecular additives were used to examine host-guest interactions in metallophosphates. The complexes act favourably as SDAs, as they possess many amino groups, which can form numerous hydrogen bonds to the oxygen atoms of the host framework, possibly transferring some symmetry information or even chirality. In addition, these cage-like complexes possess great potential as SDAs also for the generation of chiral materials, since they exhibit rigid structures, which are also stable against racemization of the enantiomers.

Characterization of the metallophosphate structures was mainly carried out using single-crystal X-ray diffraction. When the different framework types produced were compared, it turned out that there is a tendency to the generation of more strongly condensed structures with increasing pH. In parallel, host-guest interactions decreased while the SDA cations showed increasing intermolecular interactions. Partially, the metallophosphates are constructed by building units known from zeotype structures like gismondine and chabazite. However, the overall structures have not been observed before and show interesting topologies.

The strength of host-guest interactions is underlined by a partial transfer of symmetry information from the SDA to the inorganic framework. In addition, three metallophosphates possess chiral structures. In order to test the possibility of the direct synthesis of a metallophosphate as an enantiopure material, we carried out the synthesis of the chiral UH-6 zincophosphate in the presence of the  $\Delta$ -enantiomer of the  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  complex as SDA. Subsequent examination of the optical purity of the product revealed that the complex did not undergo racemization processes during this procedure.

**Keywords:** metallophosphates, chirality, cage-like complexes, cobalt complexes





## Danksagung

Diese Arbeit fasst die Forschungsergebnisse meiner Doktorandenzeit zusammen. In dieser Zeit haben mich viele Personen unterstützt und begleitet, die ich hier gerne erwähnen möchte.

Allen voran danke ich Herrn *Prof. Dr. Peter Behrens* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, in dem ich in einem sehr angenehmen Umfeld forschen konnte. Für die Begleitung meiner Arbeit, sein stetiges Interesse an dem Stand meiner Forschungsergebnisse und auch die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf Tagungen präsentieren zu können, bin ich ihm sehr dankbar. Seine Ratschläge zu Posterpräsentationen oder den geeigneten Vortragsstil habe ich als genauso wertvoll empfunden wie die Korrekturen zu dieser Arbeit.

Bei Herrn *Prof. Dr. Michael Binnewies* bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Herrn *Prof. Dr. Jürgen Caro* danke ich, dass er sich als Prüfer des Nebenfachs bereit erklärt hat.

Bei Herrn *Dr. Michael Wiebcke* bedanke ich mich sehr für die Unterstützung bei den durchgeführten Einkristallmessungen. Er hatte ständig ein offenes Ohr für anstehende Probleme und war mir dabei durch seine Anmerkungen und Lösungsvorschläge rund um die Kristallstrukturen immer eine Hilfe.

Herrn *Dr. Rudolf Wartschow* danke ich für die Messungen vieler Einkristalle.

*Falk Heinroth* und *Birgit Beiße* danke ich für die thermogravimetrischen Messungen.

Den Mitarbeitern im Institut für Organische Chemie danke ich für die Messung zahlreicher Komplexsalze.

Weiterhin bedanke ich mich bei *Thomas Jöge* für die Einweisung in das Polarimeter und seine fachliche Begleitung, *Alexander Rohde* für die SQUID-Messung und *Rainer Dargel* für die EDX-Messungen einiger Produkte, was mir die Interpretation der Strukturen erleichtert hat.

Außerdem bin sehr dankbar, dass ich meine Doktorandenzeit in einem Arbeitskreis verbringen konnte, in dem eine offene und freundliche Atmosphäre herrschte. Dies drückte sich auch in diversen Aktivitäten außerhalb der Labortüren aus. Seien es nun die Fachtagungen in Prag, Dresden oder

Hannover – um nur die schönsten zu nennen – oder die sozialen Veranstaltungen wie Wattwanderungen, Kanutouren und Theaterpremieren: Sie alle waren schöne Abwechslungen in einer auch sonst angenehmen Zeit mit netten Kollegen.

Daher geht mein erster Dank zunächst an meinen Laborkollegen *Boris Ufer*, mit dem ich ein facettenreiches Laborteam gebildet habe. Mit den Jahren ergaben sich so auch einige Schnittmengen im Bereich der Unterhaltungsmusik, der dadaistischen Kunst und dem Eifer beim Laborabwasch. In das gute Klima des Labors 020 hat sich *Britta Hering* hervorragend eingelebt und sich nicht nur durch die erstklassige Versorgung mit Brötchen verdient gemacht. Vor allem durch ihre freundlich-bestimmte Art hat sie unseren Laboralltag aufgelockert.

Für die bereichernde Gestaltung diverser außerlaborarer Aktivitäten bin ich *Falk Heinroth* und *Simon Münzer* äußerst dankbar. Sei es meine erste Brauereibesichtigung bei Herri in 27 Lebensjahren, spontane Besuche der Uni-Parties oder kulturell anspruchsvolle Helge-Schneider-Abende: Die Bandbreite an Aktivitäten war ausgewogen und wird mir zu Recht lange im Gedächtnis bleiben.

*Kay Schaper* war mir ein ebenbürtiger Gegner bei unseren regelmäßigen Fußball(kunst)trainings. Dafür gebührt ihm Respekt und Anerkennung. Nicht zu vergessen ist auch seine Organisation der Kanu-Touren auf der Örtze, von denen eine besser war als die andere, wie es alle Beteiligten bestätigen können.

*Songül Altunay* und *Birgit Beiße* danke ich für ihre Unterstützung bei allen großen und kleinen Problemen des Laboralltags, die im Laufe der Jahre auftraten. Ihre kommunikative Art habe ich genauso genossen wie die gute Grundstimmung, die sie meistens verbreitet haben.

*Katrin Bokelmann* danke ich zunächst für die Mühe bei der Korrektur einer nicht unerheblichen Anzahl an Kapiteln dieser Arbeit. Darüber hinaus garantierte uns ihre tägliche Versorgung mit Printmedien weltpolitisch anspruchsvolle Diskussionen in der Teeküche.

*Birgit Förster* hat den Mentalitätswechsel von den Juristen zu den Chemikern gut überstanden und sich bestens in unserem Arbeitskreis eingelebt.

*Michael Jahns* hat mir einen Einblick in die faszinierende Welt der japanischen Populärkultur gewährt.

Mit *Ilka Krüger* habe ich zeitgleich die Arbeit im AK Behrens begonnen, so dass ein ständiger Vergleich des jeweiligen Ergebnisstandes möglich war. Sie war somit eine ständige Motivationshilfe, das Fernziel der Doktorandenzeit nicht aus den Augen zu verlieren: Fertig werden!

*Christin Menneking* danke ich für die Einweisung in das REM-Gerät und die Erkenntnis, dass kleine Kristalle einfach viel mehr her machen, wenn man sie nur ordentlich vergrößert.

*Reimar Münnekhoff* ist zwar erst vor kurzem zum Kreis der AKler gestoßen, hat sich aber als Sachverständiger für professionelle Aufnahmen von Arbeitskreisaktivitäten gleich unverzichtbar gemacht.

Unser Häuslebauer *Andreas Schneider* hat mit seinem schwäbischen Temperament für punktuelle Belebungen des Arbeitskreises gesorgt. Nicht zu vergessen seien hier auch seine Präsentationen eindrucksvoller Spielfilme bei Gesellschaftsabenden.

*Stephanie Steinhaus* hat durch ihre Sportbegeisterung zumindest für eine Steigerung des Passivsports im Arbeitskreis gesorgt. Ihr ist es zu verdanken, dass die Fußballwetten des Arbeitskreises keinen Wettskandal mit italienischen Ausmaßen zur Folge hatten.

In *Nina Witteck* habe ich eine würdige Nachfolgerin für die Betreuung der beiden Diffraktometer gefunden, die wichtigsten bzw. meistzitierten Geräte im AK. Ich wünsche ihr dafür auch weiterhin Geduld, ein ausgeglichenes Gemüt und ein sicheres Händchen.

Bedanken möchte ich mich auch noch bei den mittlerweile in alle Winde zerstreuten und ehemaligen Kollegen, die mir in den frühen Jahren ein angenehmes Arbeitsumfeld beschert haben und auch für Aktivitäten wie Schlamm- und Flutwaten im wunderschönen Wattenmeer, Expeditionen zu den letzten Stahlhütten Deutschlands oder einfach nur entspannende Badminton-Stunden bereit standen: *Monika Hartl, Hans Bauer, Stephan Altmaier, Clemens Kühn, Olaf Musolf, Ramona Nechifor, Petra Cordes, Carsten Tintemann.*

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, die mich während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit in jeder Hinsicht unterstützt haben. Dadurch haben sie es mir erleichtert, mich ganz meiner Arbeit widmen zu können.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil .....</b>	<b>27</b>
2.1	Die Strukturchemie der zeotypen Verbindungen.....	27
2.2	Bildungsmechanismen in der Synthese zeotyper Strukturen .....	29
2.3	Der Einsatz von Cobaltkomplexen in der strukturdirigierenden Synthese.....	36
2.4	Anwendungsbereiche der zeotypen Verbindungen.....	38
2.5	Metallophosphate.....	39
2.6	Käfigkomplexe als strukturdirigierende Agentien .....	42
2.6.1	Amin-Komplexe der Übergangsmetalle .....	42
2.6.2	Nomenklatur der Amin-Komplexe mit <i>en</i> -Einheiten .....	43
2.6.3	Reaktionsmechanismen der Bildung von käfigartigen Komplexen.....	46
2.6.4	Strukturelle Besonderheiten der <i>Sarcophagin</i> - und <i>Sepulchrat</i> -Komplexe .....	48
2.7	Bond-valence-Rechnungen.....	52
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>57</b>
3.1	Analyseverfahren .....	57
3.1.1	Röntgenbeugung .....	57
3.1.1.1	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und Strukturanalyse .....	57
3.1.1.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	63
3.1.2	Thermogravimetrie .....	63
3.1.3	UV-vis-Spektroskopie .....	64
3.1.4	Infrarot-Spektroskopie .....	65
3.1.5	Rasterelektronenmikroskopie und EDX.....	66
3.1.6	Messungen des optischen Drehwertes.....	67
3.1.7	NMR-Spektroskopie .....	67
3.2	Verwendete Chemikalien .....	68
3.3	Synthesen der strukturdirigierenden Agentien .....	69
3.3.1	Darstellung von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	69
3.3.2	Darstellung von $[\text{Co}(\text{diNOsar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	70

3.3.3	Darstellung von $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	71
3.3.4	Darstellung von $\text{DiAMsar} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .....	72
3.3.5	Darstellung von $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	73
3.3.6	Darstellung von $[\text{Co}(\text{sep})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	74
3.3.7	Darstellung von $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{diAMsar})][\text{Sb}_2(\text{R,R-tart})_2]\text{Cl} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ .....	75
3.3.8	Darstellung von $[\text{Co}\{(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]\text{Cl}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .....	76
3.4	Hydrothermalsynthesen der Metallophosphate .....	77
3.4.1	Arbeitshinweise für die Synthesen der Metallophosphate .....	77
3.4.2	Synthese des Zincophosphats UH-6 .....	78
3.4.3	Synthese von chiralem UH-6 .....	79
3.4.4	Synthese des Zincophosphats UH-8 .....	80
3.4.5	Synthese des Zincoalumophosphats UH-9 .....	81
3.4.6	Synthese des Zincophosphats UH-10 .....	82
3.4.7	Synthese des Zinkzincophosphats UH-11 .....	83
3.4.8	Synthese des Alumophosphats UH-12 .....	84
3.4.9	Synthese des Aluminiumzincophosphats UH-13 .....	85
3.5	Weitere Hydrothermalsynthesen .....	87
3.5.1	Einsatz von <i>in situ</i> dargestellten Metallkomplexen in der Zincophosphatsynthese .....	87
3.5.2	Einsatz des $[\text{Co}\{(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{3+}$ in der Zincophosphatsynthese .....	89
3.5.3	Einsatz des $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ in der Porosil- und Zeosilsynthese .....	90

## 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen..... 97

4.1	Das Zincophosphat UH-6: $[\text{Co}(\text{diAMHsar})][\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	97
4.1.1	Kristallstruktur des UH-6 .....	97
4.1.2	Thermogravimetrie .....	112
4.1.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm .....	114
4.1.4	IR-Spektrum .....	117
4.1.5	UV-vis-Spektrum .....	120
4.2	Das Zincophosphat UH-8 .....	123
4.2.1	Kristallstruktur des UH-8 .....	123

4.2.2	Röntgen-Pulverdiffraktogramm .....	144
4.3	Das Zincoalumophosphat UH-9: [Co(diAMH <sub>0.25</sub> sar)] [Zn <sub>1.4</sub> Al <sub>0.6</sub> (HPO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] · 3.5 H <sub>2</sub> O .....	146
4.3.1	Kristallstruktur des UH-9 .....	146
4.4	Das Zincophosphat UH-10:  ([Co(diAMHsar)]) <sub>2</sub>   [(Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )] · H <sub>2</sub> O .....	162
4.4.1	Kristallstruktur des UH-10 .....	162
4.4.2	Thermogravimetrie .....	181
4.4.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm .....	182
4.4.4	IR-Spektrum .....	183
4.4.5	UV-vis-Spektrum .....	184
4.5	Das Zinkzincophosphat UH-11: [Ni(diAMHsar)] [Zn <sub>3.5</sub> P <sub>6</sub> O <sub>24</sub> H <sub>7</sub> ] .....	186
4.5.1	Kristallstruktur des UH-11 .....	186
4.5.2	Thermogravimetrie .....	201
4.5.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm .....	203
4.5.4	IR-Spektrum .....	205
4.5.5	UV-vis-Spektrum .....	207
4.6	Das Alumophosphat UH-12 .....	210
4.6.1	Kristallstruktur des UH-12 .....	210
4.6.2	Röntgen-Pulverdiffraktogramm .....	227
4.7	Das Aluminiumzincophosphat UH-13: [Co(diAMH <sub>0.75</sub> sar)] [Al <sub>0.5</sub> Zn <sub>3</sub> P <sub>6</sub> O <sub>24</sub> H <sub>6</sub> ] .....	229
4.7.1	Kristallstruktur des UH-13 .....	229
4.7.2	Thermogravimetrie .....	240
4.7.3	Röntgen-Pulverdiffraktogramm .....	242
4.7.4	IR-Spektrum .....	243
4.7.5	UV-vis-Spektrum .....	245
4.8	Synthese des chiralen Zincophosphats Δ-UH-6 .....	247
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>251</b>
5.1	Eigenschaften der Käfigkomplexe und ihr Potential als SDA .....	251
5.2	Unterschiede in der strukturdirigierenden Wirkung der Käfigkomplexe und [Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> .....	254
5.3	Symmetrietransfer vom Wirt auf den Gast .....	260
5.4	Betrachtung der unterschiedlichen Topologien .....	262

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>269</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>273</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>280</b>
	Abkürzungsverzeichnis.....	280
	Abbildungsverzeichnis.....	281
	Tabellenverzeichnis.....	293
	Verzeichnis der verwendeten Software .....	295
A.1	Röntgenbeugungsdaten des UH-6.....	296
	Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-6.....	296
	Atompositionen im UH-6 .....	296
	Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-6 .....	298
	Bindungslängen und -winkel im UH-6 .....	299
	Wasserstoffbrückenbindungen im UH-6.....	301
	Pulverdiffraktogramm des UH-6 .....	301
A.2	Röntgenbeugungsdaten des UH-8.....	302
	Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-8.....	302
	Atompositionen im UH-8 .....	302
	Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-8 .....	306
	Bindungslängen und -winkel im UH-8 .....	308
	Wasserstoffbrückenbindungen im UH-8.....	312
A.3	Röntgenbeugungsdaten des UH-9.....	313
	Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-9.....	313
	Atompositionen im UH-9 .....	313
	Bindungslängen und -winkel im UH-9 .....	316
	Wasserstoffbrückenbindungen im UH-9.....	317
A.4	Röntgenbeugungsdaten des UH-10.....	318
	Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-10.....	318
	Atompositionen im UH-10 .....	318
	Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-10 .....	322
	Bindungslängen und -winkel im UH-10 .....	323
	Wasserstoffbrückenbindungen im UH-10.....	326
A.5	Röntgenbeugungsdaten des UH-11.....	327
	Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-11.....	327
	Atompositionen im UH-11 .....	327



---

Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-11.....	328
Bindungslängen und -winkel im UH-11.....	329
Wasserstoffbrückenbindungen im UH-11 .....	330
Pulverdiffraktogramm des UH-11 .....	330
A.6 Röntgenbeugungsdaten des UH-12.....	332
Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-12 .....	332
Atompositionen im UH-12.....	332
Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-12.....	334
Bindungslängen und -winkel im UH-12.....	335
Wasserstoffbrückenbindungen im UH-12 .....	337
A.7 Röntgenbeugungsdaten des UH-13.....	338
Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-13 .....	338
Atompositionen im UH-13.....	338
Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-13.....	339
Bindungslängen und -winkel im UH-13.....	340
Wasserstoffbrückenbindungen im UH-13 .....	341
Lebenslauf .....	343
Veröffentlichungen .....	345



# 1 Einleitung

Ein wesentlicher Bereich der Anorganischen Materialchemie umfasst die Forschung auf dem Gebiet der Zeolithe und verwandter Strukturen. Die Anfänge dieses Gebietes reichen bis ins 18. Jahrhundert zurück, als der Mineraloge Cronstedt ein bis dahin unbekanntes Silicat erhitzte, wobei große Mengen an Wasserdampf entwichen. Dies gab der Verbindung ihren Namen (aus dem Griechischen: „zeo“ = sieden, „lithos“ = Stein).<sup>[1]</sup> Seit der Zeit hat sich ein stetig wachsendes Interesse an dieser Substanzklasse entwickelt, das sich sowohl in der Synthese immer neuer Kristallstrukturen mit variierenden chemischen Zusammensetzungen als auch in vielen großtechnischen Anwendungen geäußert hat. Mittlerweile hat sich der Fokus von den rein anorganischen Kristallstrukturen hin zu polymeren Metallkomplexverbindungen, den sog. MOFs (Metal Organic Frameworks), verbreitert, die durch ungewöhnlich große Hohlraumstrukturen charakterisiert sind.

Bei den Zeolithen handelt es sich um mikroporöse Aluminosilicate mit Raumnetzstrukturen, die sich durch kanalartige Hohlräume in molekularer Größenordnung auszeichnen.<sup>[2]</sup> Die Kanäle können in eindimensionalen Strukturen parallel angeordnet sein oder sich in zwei- bzw. dreidimensionaler Weise durchdringen. Die Zeolithe sind strukturell mit den Zeosilen verwandt, die aus reinen SiO<sub>2</sub>-Gerüsten bestehen. Verbindungen, die Hohlräume in Form von isolierten Käfigen besitzen, werden als Clathralithe bezeichnet, bzw. als Clathrasile im Falle der SiO<sub>2</sub>-Analoge. Clathrasile und Zeosile werden zusammengefasst auch Porosile genannt. Die Zeolithe besitzen die allgemeine Summenformel  $A_{x/n}[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2] \cdot m \text{H}_2\text{O}$ . Das Gerüst ist aus eckenverknüpften [SiO<sub>4</sub>]- und [AlO<sub>4</sub>]-Tetraedern aufgebaut. Das Verhältnis aus Silicium- und Aluminiumatomen in den Strukturen kann von unendlich bis 1 reichen, so dass der Wert für  $x$  zwischen 0 und 0.5 variieren kann. Durch die partielle Substitution des Siliciums gegen Aluminium entsteht eine negative Ladungsbilanz des Gerüsts, die durch Kationen (hier als A bezeichnet), die in den Hohlräumen eingelagert sind, ausgeglichen werden kann. Bei diesen handelt es sich überwiegend um Alkalikationen oder organische Kationen. Durch Calcination oder Ionenaustausch gegen Protonen können in den Hohlräumen Brönstedsäurezentren entstehen. Damit ergibt sich eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse –

## 1 Einleitung

---

z.B. in der Petrochemie zum Cracken von Erdölen –, wobei die hohe thermische Belastbarkeit der Zeolithe einen weiten Radius an Einsatzmöglichkeiten erlaubt.

Im Laufe der Jahre hat sich das Interesse an dieser Verbindungsklasse auf andere chemische Systeme ausgeweitet. Um die Verwandtschaft zu den Zeolithen deutlich zu machen, werden sie als Metallosilicate, Metallophosphate etc. bezeichnet, sofern die Metallatome tetraedrisch koordiniert sind. Von besonderem Interesse war dabei die Synthese von mikroporösen Alumophosphaten,<sup>[3]</sup> die isoelektronisch zu den mikroporösen SiO<sub>2</sub>-Verbindungen sind. Sie weisen ebenfalls hohe thermische Stabilitäten auf und zeigen teilweise vergleichbare physikalische und chemische Eigenschaften. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Synthese mikroporöser Zinco-phosphate, die sich durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen und Bindungsverhältnissen, wie z. B. die Bildung von Dreieringen<sup>[4-8]</sup> oder [ZnO<sub>6</sub>]-Einheiten<sup>[9, 10]</sup> auszeichnen. Diese strukturelle Vielfalt qualifiziert die Zinco-phosphate auch für eingehende Untersuchungen der Reaktionsmechanismen, die zur Bildung der Kristallstrukturen führen. Allgemein werden Verbindungen, die den Zeolithen vergleichbare Gerüststrukturen aufweisen, als zeotyp bezeichnet. In dieser Arbeit bezieht sich diese Bezeichnung auch auf Strukturen, die lediglich ketten- oder schichtartige Topologien aufweisen. Als Kriterium soll das ähnliche Verknüpfungsschema der Baueinheiten dienen, das allgemein in der eckenverknüpften Anordnung der Tetraeder liegt.

Zeotype Strukturen weisen Porendurchmesser unter 2 nm auf und werden für gewöhnlich in strukturdirigierenden Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen dargestellt. Dazu werden die Reaktanden, die das anorganische Gerüst bilden, in Form ihrer Precursoren in die Reaktionslösung gegeben, die mit einem strukturdirigierenden Agens versetzt wurde. Dieses dient dazu, über Wechselwirkungen mit den anorganischen Precursoren ein Kristallwachstum um seine Hülle herum einzuleiten, so dass es im Laufe der Reaktion in die Kristallstruktur eingeschlossen wird und die Größe und Form der Hohlräume vorgibt.<sup>[1]</sup> Auf diese Weise werden die stets metastabilen zeotypen Verbindungen stabilisiert. Als strukturdirigierende Agentien (SDAs) dienen meist Alkalkationen oder organische Amine.<sup>[1, 11]</sup> Es hat sich im System der Metallophosphate gezeigt, dass organische Amine über ihre Aminogruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Precursoren aufbauen und so für eine starke Anpassung der Gerüststruktur an das Gastmolekül

sorgen können. Bei Synthesen im Zeolith- und Alumophosphatsystem muss dem Synthesegel ein Mineralisator zugegeben werden, der die meist amorphen Silicium- und Aluminiumquellen angreift und in reaktivere Zwischenstufen überführt. Der üblicherweise eingesetzte Mineralisator ist das Hydroxidanon, d. h. die Synthesen laufen im basischen Medium ab. Daneben hat sich auch der Einsatz von Fluoridanionen als Mineralisator bewährt.<sup>[12, 13]</sup> In diesem Fall werden die Synthesen im neutralen bis leicht sauren Medium durchgeführt, was gerade für den Einsatz von jenen Molekülen als struktur-dirigierenden Agentien hilfreich sein kann, die im basischen Milieu zersetzt würden. In den Hydrothermalsynthesen wird das Synthesegel in geschlossenen Systemen auf die Reaktionstemperatur gebracht, bei der die Kristallisation einsetzt. Es sind aber auch Synthesen bekannt, bei denen dieser Prozess bereits bei Raumtemperatur stattfindet.<sup>[14]</sup>

Die Chemie der zeotypen Strukturen hat eine Fülle an Anwendungen hervorgebracht.<sup>[2]</sup> Der großtechnisch bedeutendste Einsatz erfolgt weiterhin in der Petrochemie, wo Zeolithe zum Cracken von schwerem Erdöl verwendet werden.<sup>[15]</sup> Als weitere Anwendungen sind die Stofftrennung und der Einsatz als Ionentauscher, z. B. in Waschmitteln, zu nennen. Auch im Bereich der Metallophosphate hat eine Anzahl von Verbindungen ihr Potential als Katalysatoren unter Beweis gestellt. Es handelt sich dabei um Alumophosphate, bei denen ein Teil der Aluminiumatome im anorganischen Gerüst durch Übergangsmetallatome substituiert ist. Vor allem cobaltsubstituierte Verbindungen sind geeignet, als Katalysatoren bei der Umwandlung organischer Substanzen zu wirken.<sup>[16, 17]</sup> Ein Vertreter ist das CoAlPO-36, das die selektive Oxidation von Cyclohexan katalysiert.<sup>[17, 18]</sup> Daneben hat sich auch die Substitution des Aluminiums durch Eisen als viel versprechend erwiesen.<sup>[19, 20]</sup> So lässt sich mit FeAlPO-31 aus Cyclohexan mit hoher Selektivität Adipinsäure darstellen, während z. B. FeAlPO-5, das sich von FeAlPO-31 durch andere Abmessungen der Kanaldurchmesser unterscheidet, überwiegend die Bildung von Cyclohexanol unterstützt.<sup>[19]</sup> Auch in anderen Bereichen wie der Frequenzverdopplung von Laserlicht durch den SHG-Effekt konnten einige Verbindungen ihr Potential bestätigen.<sup>[21-27]</sup>

Obwohl bereits einige chirale mikroporöse Verbindungen synthetisiert worden sind, ist es bis heute nicht gelungen, diese in Anwendungen wie der enantioselektiven Katalyse einzusetzen. Einer der wesentlichen Gründe für diese Tatsache liegt zum einen darin, dass einige dieser chiralen Verbin-

## 1 Einleitung

dungen mit symmetrischen strukturdirigierenden Agentien synthetisiert worden sind<sup>[28-30]</sup> und daher nur als Racemat anfallen. Hingegen hat sich der Einsatz von chiralen  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen bei der Suche nach geeigneten chiralen zeotypen Strukturen als viel versprechend erwiesen und bereits zu einer Reihe an Metallophosphaten mit azentrischen Kristallstrukturen geführt.<sup>[31-33]</sup> Diese besitzen außerdem potentielle Eignung in der nicht-linearen Optik, da sie aufgrund ihrer Chiralität einen messbaren SHG-Effekt aufweisen sollten.<sup>[23]</sup>

In unserem Arbeitskreis ist es *V. Hufnagel* gelungen, mit dem Komplexation  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]^{3+}$  (*tacn* = 1,4,7-Triazacyclononan) (Abbildung 1.1) als SDA das neuartige Porosil LMU-2 darzustellen.<sup>[34]</sup> Es handelt sich dabei um einen der wenigen Vertreter der mikroporösen Silicate, der durch den Einsatz von Metallkomplexen als SDA entstanden ist. Damit wurde auch gezeigt, dass sich aminhaltige Cobaltkomplexe als strukturdirigierende Agentien in der Synthese von Zeolithen oder Porosilen prinzipiell eignen. Ein weiterer Schwerpunkt der Forschung lag auf dem Einsatz von aminhaltigen Cobaltkomplexen in der Synthese mikroporöser Metallophosphate, dem sich *C. Panz*<sup>[24]</sup> und *C. Kühn*<sup>[35]</sup> gewidmet haben. Die Synthesen erfolgten vor dem Hintergrund, die Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu untersuchen, die

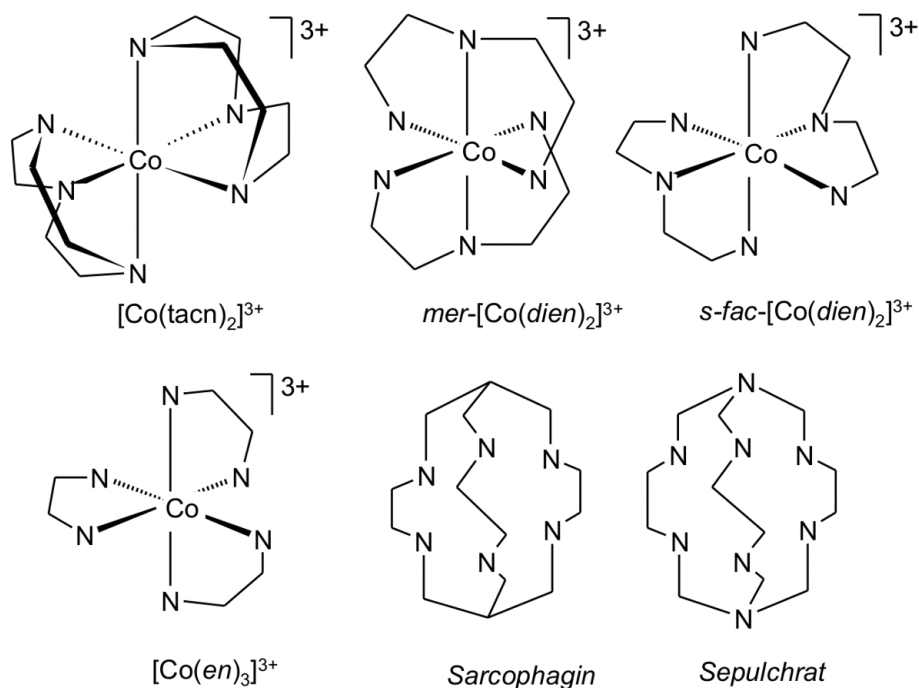


Abbildung 1.1 Schematische Darstellung von aminhaltigen Cobaltkomplexen und bicyclischen Aminen.

sich durch den Einsatz von aminhaltigen Metallkomplexen als SDAs ergeben und die sich im Metallophosphatsystem deutlich stärker äußern sollten als im Porosilsystem. Aufgrund der Koordination der Aminogruppen an das Zentralion des Komplexes ergeben sich fixierte Ausrichtungen der N–H-Bindungen, so dass die Struktur des Komplexes über die gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen Einfluss auf die Topologie des Wirtgerüsts nehmen kann. Dies drückt sich zum einen durch den Übertrag von bestimmten Symmetrieelementen des strukturdirektierenden Agens auf das Wirtgerüst aus, zum anderen kann der Einsatz von chiralen Komplexen prinzipiell zur Bildung azentrischer zeotyper Verbindungen führen. Da die von *C. Panz* und *C. Kühn* eingesetzten Komplexe bei erhöhten Temperaturen allerdings zu Racemisierungen oder sogar zur Zersetzung neigen, sind ihre Einsatzmöglichkeiten weniger im Zeolith- oder Zeosilsystem zu suchen. Stattdessen bietet sich die Synthese von Metallophosphaten an, die unter Bedingungen synthetisiert werden können, die weitaus milder sind und bei denen die eingesetzten Komplexe ihre Konformationen beibehalten. So führte z. B. der Einsatz der zwei isomeren Komplexe  $mer-[Co(dien)_2]^{3+}$  und  $s-fac-[Co(dien)_2]^{3+}$  (*dien* = Diethylendiamin) (Abbildung 1.1) in Zincophosphatsynthesen zur Bildung der Verbindungen LMU-5 und LMU-7.<sup>[24]</sup> Dabei besitzt das  $mer-[Co(dien)_2]^{3+}$  eine chirale Komplexstruktur und überträgt diese auf die Wirtstruktur des LMU-5, das demzufolge eine azentrische Struktur aufweist. Demgegenüber wird mit dem achiralen  $s-fac-[Co(dien)_2]^{3+}$ -Komplex die zentrosymmetrische Struktur des LMU-7 generiert. Besonders intensiv wurde der Einsatz von chiralen  $[Co(en)_3]^{3+}$ -Komplexen (*en* = Ethylendiamin) (Abbildung 1.1) in der Zincophosphatsynthese behandelt. So konnte *C. Panz* die Verbindung LMU-6 synthetisieren, bei der der  $[Co(en)_3]^{3+}$ -Komplex in die Wirtstruktur eingebaut wurde.<sup>[24]</sup> Hierbei konnte eine Separation des  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ - und des  $\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformers des Komplexes in benachbarten Schichten beobachtet werden (zur Nomenklatur der Konformationen vgl. Kapitel 2.6.2). *C. Kühn* ist es mit der Synthese der Zincophosphate UH-3, UH-4 und UH-7 gelungen, Strukturen zugänglich zu machen, in denen die Cobaltkomplexe in anderen Konformationen als in der im LMU-6 beobachteten vorliegen.<sup>[35]</sup> Aufgrund der starken Wirt-Gast-Wechselwirkungen ändert sich dadurch auch die Topologie des Wirtgerüsts. Hervorzuheben ist hier außerdem die Verbindung UH-5, die durch den Einsatz von enantiomerenreinem  $[Co(en)_3]^{3+}$  entstanden ist.<sup>[35]</sup> Obwohl prinzipiell die Möglichkeit besteht, dass der Komplex unter den

## 1 Einleitung

---

Reaktionsbedingungen racemisieren könnte und bislang keine Strukturanalyse des Produkts möglich war, deuten einige Erkenntnisse darauf hin, dass es sich bei UH-5 um ein chirales Zincophosphat handelt.

Da sich die aminhaltigen Cobaltkomplexe für die Bildung zeotyper Verbindungen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen bewährt haben, wurden in dieser Arbeit Komplexe als SDAs eingesetzt, die eng mit den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen verwandt sind. Es handelt sich dabei um Käfigkomplexe, die mit Derivaten der organischen bicyclischen Liganden *Sarcophagin* und *Sepulchrat* (Abbildung 1.1) gebildet werden. Diese Komplexe besitzen eine weitaus höhere Stabilität gegenüber Racemisierungsprozessen als die chelatartigen  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe. Durch ihre relativ starre Gerüststruktur und die hohe Anzahl an Aminogruppen eignen sie sich besonders, um gewisse Symmetrieelemente oder sogar ihren chiralen Charakter auf das Wirtgerüst zu übertragen. So wäre eine gezielte Synthese von chiralen zeotypen Strukturen möglich, die u.U. zu neuartigen Einsatzmöglichkeiten führen könnten. Aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität sind die eingesetzten Käfigkomplexe auch für den Einsatz in Porosil- oder Zeolithsynthesen interessant, bei denen deutlich drastischere Reaktionsbedingungen herrschen als in den Metallophosphatsystemen. Die Komplexe wurden daher nicht nur in der Synthese von Metallophosphaten eingesetzt, sondern es wurden auch Versuche im Zeolith- und Porosilsystem durchgeführt.



## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Die Strukturchemie der zeotypen Verbindungen

Die vielfältigen Anwendungen, die sich durch den Einsatz von zeotypen Verbindungen ergeben, sind auch an die Form und die Größe der Poren gebunden. Es macht dabei keinen Unterschied, ob die Poren mit Gastmolekülen gefüllt sind, oder ob diese durch Prozesse wie Calcination oder Extraktion entfernt wurden. Daher werden zeotype Strukturen generell als mikroporös bezeichnet.

Durch Calcination der zeotypen Strukturen oder Extraktionen gelingt es in vielen Fällen, die eingelagerten strukturdirigierenden Agentien aus den Hohlräumen zu entfernen und die Kanäle für die nachträgliche Adsorption von Gastmolekülen zugänglich zu machen. Die Porengröße stellt dabei ein wichtiges Kriterium dar, wenn es um die Aufnahme von Gastmolekülen geht. So können z. B. Isomere oder Homologe einzelner organischer Substanzen selektiv voneinander getrennt werden, wenn die Kanalabmessungen sich in der Größenordnung der Moleküldurchmesser bewegen (Abbildung 2.1).<sup>[36]</sup> Für diesen Prozess bieten sich vor allem Strukturen an, die über ein weit verzweigtes Kanalsystem verfügen, das eine Adsorption in relativ kurzer Zeit ermöglicht. In Strukturen, die nur eindimensionale, parallel verlaufende Kanäle aufweisen, wird die Adsorption bei Verstopfung einzelner Kanäle eingeschränkt, während diese in verzweigten Systemen weniger stark ins

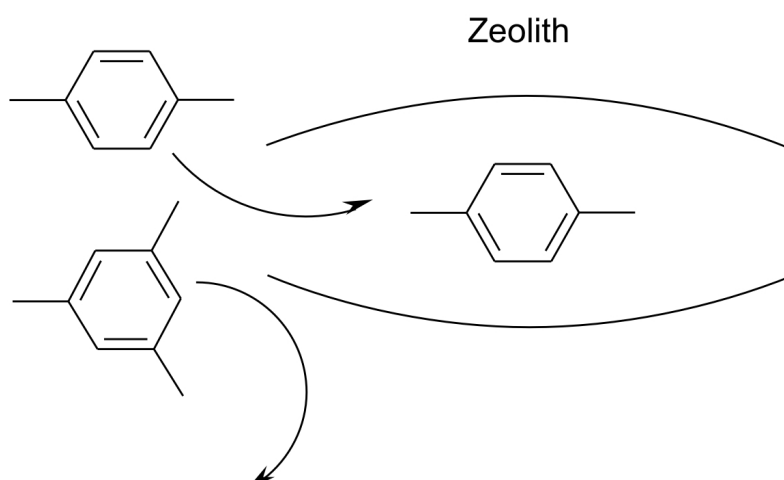


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der Trennung von Isomeren in Zeolithen durch geeignete Kanaldurchmesser.

Gewicht fällt. In den eindimensionalen Kanalstrukturen können dagegen Gastmoleküle in definierter Anordnung eingelagert werden. So ist es u.a. gelungen, Ketten von Selen in die Kanäle von  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  zu insertieren und ihre Modifikation zu analysieren.<sup>[37]</sup> Da die Ketten durch die Kanalwände voneinander getrennt sind, lassen sich solche Wirt-Gast-Verbindungen als Modelltypen nutzen, um die Eigenschaften von isolierten eindimensionalen Strukturen zu untersuchen. Vergleichbare Untersuchungen wurden auch an  $\text{Se}_6$ -Ringern vorgenommen, die in die  $[4^3 5^{12} 6^1 8^3]$ -Käfige des Porosils DDR eingebaut sind und dort nahezu keine Wechselwirkungen mit der silicatischen Wirtmatrix aufweisen.<sup>[38]</sup>

Auch in mikroporöse Verbindungen mit Käfigstrukturen können Gastmoleküle eingelagert sein. Dieser Prozess muss allerdings im Laufe der Kristallisation erfolgt sein. Eine nachträgliche thermische Zersetzung der Moleküle und die Entfernung der Zersetzungsprodukte sind zwar prinzipiell möglich, jedoch nicht die anschließende erneute Besetzung mit anderen Molekülen; dieser Prozess wird durch die engen Fenster verhindert. In Käfigen eingeschlossene Moleküle eignen sich für spezielle Untersuchungen, da sie zum einen isoliert vorliegen und nicht in direkte Wechselwirkung mit anderen Molekülen treten können. Außerdem weisen sie u. U. eine erhöhte thermische Stabilität auf, weil ein Bindungsbruch und damit ein Zerfall des Moleküls durch die Käfigabmessungen behindert wird.

Die Synthesen zeotyper Strukturen haben zu einer Vielzahl an Gerüsttopologien geführt. Um die einzelnen Verbindungen unterscheiden zu können, wurden ihnen oftmals spezifische Namen gegeben, die meist auf den Ort der ersten Synthese verweisen. So erhalten die in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten zeotypen Verbindungen die Bezeichnung UH (für „Universität Hannover“), gefolgt von einer Zahl. Die Verbindungen werden dabei chronologisch durchnummeriert.

## 2.2 Bildungsmechanismen in der Synthese zeotyper Strukturen

Während die Bildung anorganischer Festkörper meist nach thermodynamischen Gesichtspunkten erfolgt und zu möglichst dichten Kristallstrukturen führt, versucht man bei der Synthese mikroporöser Verbindungen, die Kristallisation unter kinetischer Kontrolle ablaufen zu lassen. Nach der *Ostwaldschen* Stufenregel kann ein chemisches System nicht nur direkt, sondern auch stufenweise über verschiedene Zwischenstufen in den thermodynamisch stabilsten Zustand übergehen. Bei den strukturdirigierenden Synthesen versucht man, diese Zwischenstufen zu stabilisieren, um so eine weitere Transformation in dichtere und damit unerwünschte Modifikationen zu verhindern. Die Stabilisierung erfolgt über die Anwesenheit der strukturdirigierenden Agentien, die in die metastabilen Strukturen eingelagert sind und diese über Wechselwirkungen mit dem anorganischen Gerüst stabilisieren. Dabei wird angenommen, dass das strukturdirigierende Agens zunächst Wechselwirkungen mit den anorganischen Precursoren des Wirtgerüsts in der Reaktionslösung eingeht, so dass eine Kristallisation der Wirtstruktur um das Molekül herum erfolgt. Die Eigenschaften des strukturdirigierenden Agens sind von entscheidender Bedeutung für die Stärke der Wechselwirkungen zu den anorganischen Precursoren und wirken sich letztendlich auf die resultierende Kristallstruktur aus.

Nach *Davis et al.* werden die strukturdirigierenden Agentien in drei Gruppen eingeteilt.<sup>[1]</sup> Die so genannten Porenfüller geben allein aufgrund ihrer Gestalt den Hohlraum der zeotypen Verbindungen vor, sie weisen darüber hinaus keinerlei spezifische Wechselwirkungen mit dem anorganischen Gerüst auf. Die strukturdirigierenden Agentien (SDA) im engeren Sinne besitzen funktionelle Gruppen, die mit den anorganischen Precursoren Wechselwirkungen eingehen. Dadurch findet eine echte Wirt-Gast-Wechselwirkung statt, so dass beim Kristallwachstum um das Gastmolekül zum einen das Volumen des SDAs die Hohlraumstruktur vorgibt, daneben aber auch weitere Eigenschaften wie z. B. Symmetrieelemente auf die Wirtstruktur übertragen werden können. Je nach Reaktionsbedingungen kann ein SDA verschiedene zeotype Topologien generieren. Dagegen werden Gastmoleküle, die lediglich eine Struktur stabilisieren, als Template bezeichnet.

Die Synthesebedingungen müssen auf das jeweilige chemische System abgestimmt werden. Einen entscheidenden Anteil an einer erfolgreichen Synthese hat die Wahl des geeigneten SDAs. Dabei kann bereits seine räumliche Gestalt die Art der Hohlräume mit beeinflussen.<sup>[11, 39, 40]</sup> So werden durch kleine, sphärische SDAs bevorzugt Clathrattypen gebildet, in deren Käfigeinheiten die SDAs eingelagert sind. Der Einsatz von langkettigen SDAs führt dagegen verstärkt zur Ausbildung von Kanalstrukturen, wobei eine Durchdringung verschiedener Kanäle vor allem durch den Einsatz von verzweigten Gastmolekülen erzielt wird. Allerdings sind Vorhersagen über die letztendlich entstehende Kristallstruktur noch durch weitere Faktoren eingeschränkt. Zunächst stellt die chemische Struktur des SDAs ein wichtiges Kriterium dar.

So hat sich für die Bildung von Metallophosphatstrukturen herausgestellt, dass vor allem die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen SDA und anorganischer Gerüststruktur für starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen sorgt. Aus diesem Grund wurden in den Metallophosphatsystemen vor allem Moleküle, die Aminogruppen besitzen, als SDAs eingesetzt, da sie im Allgemeinen über eine hohe Anzahl an N–H-Gruppen verfügen und unter typischen Reaktionsbedingungen teilweise zusätzlich protoniert vorliegen. Dadurch sind sie besonders befähigt, Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen des anorganischen Gerüsts auszubilden. Ein begleitender Effekt besteht darin, dass das SDA durch die zusätzliche Protonierung eine positive Ladung trägt, was es ihm ermöglicht, Unterbrechungen in der Gerüststruktur, die sich in diesen Fällen durch die Bildung von Hydroxygruppen und deprotonierten terminalen Sauerstoffatomen bemerkbar machen, auszugleichen. Auch Substitutionen von Metallatomen im Metallphosphatgerüst werden so unterstützt. SDAs mit Aminogruppen zeichnen sich außerdem durch die erhöhte Tendenz aus, Symmetrieeigenschaften auf das Wirtgerüst zu übertragen. So sind Beispiele bekannt, bei denen Symmetrieelemente des SDAs in der Kristallstruktur der zeotypen Verbindung wiederkehren.<sup>[24, 41, 42]</sup>

Des Weiteren kann die Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturen nehmen, da durch die thermisch bedingten Schwingungen und Rotationen des SDAs sein tatsächlicher Platzbedarf gesteigert wird.<sup>[11]</sup> So konnten in der Porosilsynthese mit 1-Aminoadamantan als SDA durch steigende Reaktionstemperaturen von 140 °C bis 200 °C die

Clathrasile DDR, SGT, DOH und Deca-dodecasil 3H mit jeweils größer werdenden Käfigvolumina dargestellt werden.<sup>[43]</sup>

Die wichtigsten Anforderungen, die an das SDA gestellt werden und sich u.a. aus den teilweise relativ drastischen Reaktionsbedingungen ergeben, sind im Folgenden aufgelistet.<sup>[44]</sup>

- thermische Stabilität,
- ein konformativ relativ starres Gerüst,
- hohe Polarisierbarkeit bzw. Basizität,
- hinreichende, aber keine zu gute Löslichkeit im Reaktionsmedium,
- geringe Fehlordnungstendenz des Gastes in der Wirtmatrix.

Gerade der letzte Punkt stellt wahrscheinlich ein Anzeichen für starke Wirt-Gast- Wechselwirkungen dar. Für die Stärke der Wechselwirkungen sind vor allem die Maximierung der C–H $\cdots$ O–Si- (bzw. N–H $\cdots$ O–Si-) Kontakte in Porosilsynthesen<sup>[45]</sup> und N–H $\cdots$ O–X-Kontakte in Zincophosphat- oder Alumphosphatsynthesen entscheidend.

In der Porosilsynthese hat sich darüber hinaus gezeigt, dass auch das C/N-Verhältnis – das Verhältnis aus Kohlenstoff und Stickstoff – im organischen Gastmolekül einen entscheidenden Einfluss auf die Eignung als SDA nimmt.<sup>[12]</sup> Demzufolge können SDAs mit einem C/N-Verhältnis von 11 - 15 gut in der Hydrothermalsynthese eingesetzt werden, sofern diese im basischen Medium durchgeführt wird. Sinkt das Verhältnis, steigt damit die effektive positive Ladung des SDAs, das somit hydrophiler wird und eine erhöhte Löslichkeit im Wasser zeigt. Steigt das C/N-Verhältnis dagegen, kann eine Segregation der wenig polaren organischen Verbindung einsetzen, so dass das SDA an dem Reaktionsgeschehen nicht effektiv teilnimmt.

Die Bildungsmechanismen der zeotypen Verbindungen weisen je nach chemischem System Unterschiede auf. Eine Gemeinsamkeit besteht allerdings darin, wie die Kristallbildung prinzipiell abläuft. Eine Annahme besteht darin, dass im Synthesegel entsprechende anorganische Precursoren vorliegen. Diese können zu größeren Einheiten kondensieren und würden ohne Zusatz von strukturdirigierenden Agentien eine dichte Phase bilden. Wird dem Synthesegel demgegenüber ein Gastmolekül beigemischt, so erfolgen mit diesem Wechselwirkungen. Eine Kristallisation des anor-

ganischen Gerüsts erfolgt nun um dieses SDA herum, so dass es im Laufe der Reaktion vom Wirtgerüst umschlossen wird. Auf diese Weise werden die ansonsten metastabilen porösen Modifikationen stabilisiert und können isoliert werden.

Die Existenz der kleineren Baueinheiten und ihre Wechselwirkung mit den SDAs variiert in Abhängigkeit des chemischen Systems. Die Baueinheiten bestehen aus Verknüpfungen von Tetraedern, die im Allgemeinen zur Bildung von Ringen führen. Die Anzahl der beteiligten Tetraederzentren gibt dabei die Ringgröße an. So werden z. B. Viererringe durch vier Tetraederzentren gebildet. Verknüpfungen von Ringen können auch zur Bildung von Polyedern führen. Diese Polyeder können beschrieben werden, indem in Klammern die Ringe durch die Zahl ihrer Tetraederzentren beschrieben und der Größe nach geordnet werden. Die Anzahl von Ringen gleicher Größe wird durch eine hochgestellte Zahl ausgedrückt. So ist z. B. ein  $[4^6 6^2]$ -Käfig aus sechs Viererringen und zwei Sechseringen aufgebaut.

Neben den Zeolithen sind vor allem die Metallophosphate und die Bildungsmechanismen intensiv untersucht worden. Für Stannophosphate wird die Existenz von Viererringen vermutet, die im Laufe der Reaktion in größere Ringsysteme aufgeweitet und anschließend in höherkondensierte Phasen umgewandelt werden.<sup>[46]</sup> Im Alumophosphatsystem scheinen sich aus kleinen Baueinheiten wie den Viererringen zunächst kettenartige Einheiten zu bilden, die unter gegebenen Umständen durch vorübergehenden Bindungsbruch zu leiter- und schichtartigen oder sogar Raumnetzstrukturen kondensieren.<sup>[47]</sup> Eine schematische Darstellung einiger Transformationsprozesse wird in Abbildung 2.2 veranschaulicht. Auch für das System der Zinophosphate werden ähnliche Mechanismen angenommen,<sup>[10, 48, 49]</sup> was allein durch die große Anzahl an Viererringen in den unterschiedlichsten Verbindungen nahe liegt. *Dan et al.* haben gezeigt, dass die Bildung von höherkondensierten Strukturen durch geringvernetzte Vorgängerstufen möglich ist.<sup>[14]</sup> Sie konnten ein Zinkphosphatmonomer durch Reaktion bei Raumtemperatur zu einer eng verwandten zweidimensionalen Struktur reagieren lassen, während Erwärmen des Synthesegels auf 50 °C zur Bildung einer Raumnetzstruktur führte. Ein wesentlicher Faktor für solche Transformationsprozesse scheint die Anwesenheit von terminalen Phosphatgruppen zu sein. Diese bieten die Möglichkeit, durch Deprotonierung ihrer Hydroxygruppen Kondensationsprozesse einzuleiten.<sup>[49]</sup> Weitere Untersuchungen, die ebenfalls die Bildung von höher-

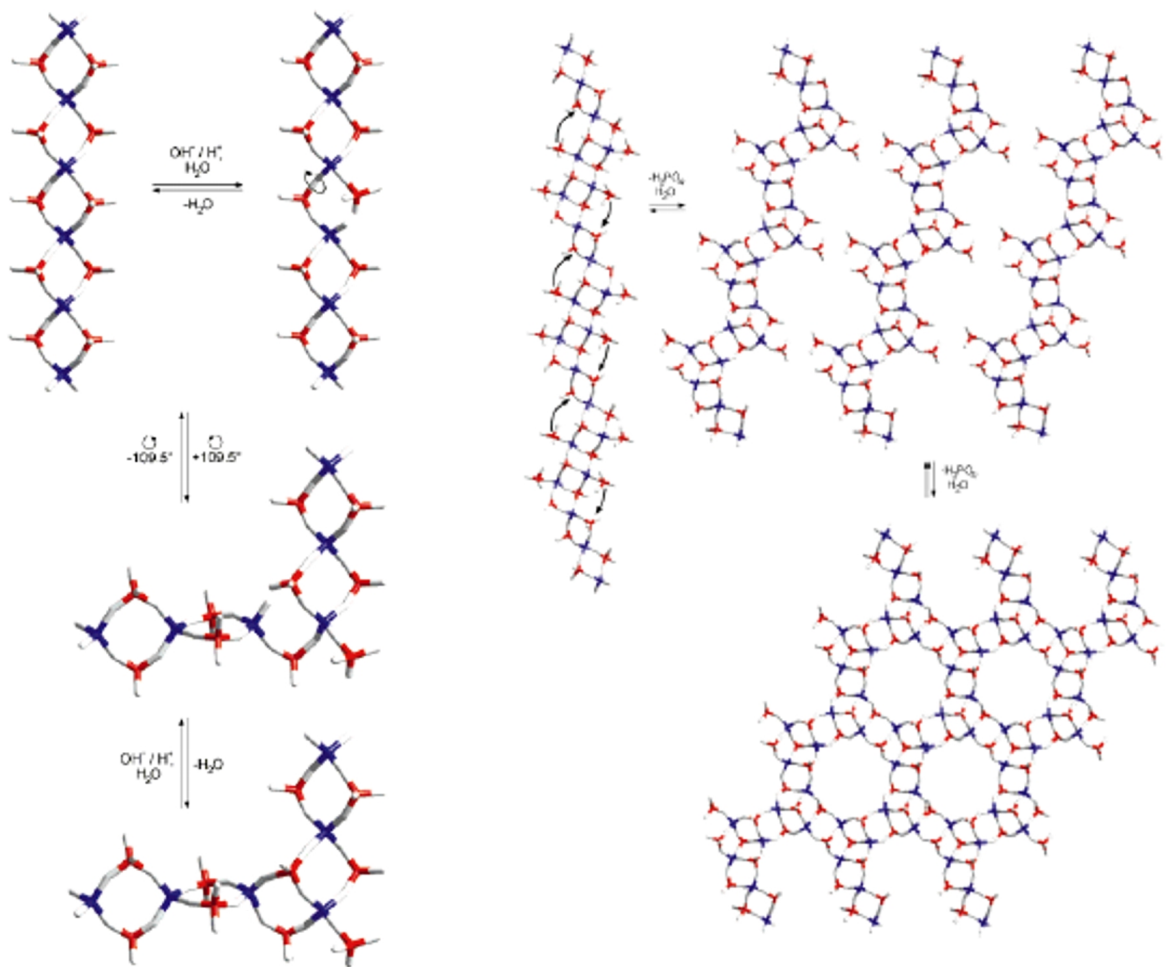


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Umwandlungen von Aluminiumphosphatstrukturen. Abbildung aus Literatur [47].

kondensierten Phasen aus Vorgängerstufen zum Thema hatten, kamen zu ähnlichen Ergebnissen.<sup>[50]</sup> Die Bildung kann dabei unter zunächst unterschiedlichen Bedingungen erfolgen. So haben *Choudhury et al.* ein schichtartiges Zinkphosphat durch Erhitzen in verdünnter Zinkacetatlösung in eine dreidimensionale Struktur überführen können.<sup>[51]</sup> In diesem Falle scheint der leicht basische Charakter des Acetatanions die Deprotonierung verursacht zu haben, während in anderen Fällen die Zugabe von Aminen einen ähnlichen Einfluss besitzt.<sup>[50]</sup> Auch die Transformation eines Zinkphosphatmonomers in eine Schichtverbindung wurde durch den Einsatz von Zinkacetat erzielt.<sup>[10]</sup> Eine andere Beobachtung haben *Neeraj et al.* bei der Synthese eines leiterartigen Zinkphosphats gemacht.<sup>[52]</sup> Dabei wurde das Amin 1,3-Diaminopropan als SDA verwendet und als Phosphatsalz eingesetzt. Interessanterweise ähnelte die Zinkphosphatstruktur in hohem Maße jener des SDA-Phosphats (Abbildung 2.3 a und b, S. 34). Es vermittelt sich hier das Bild,

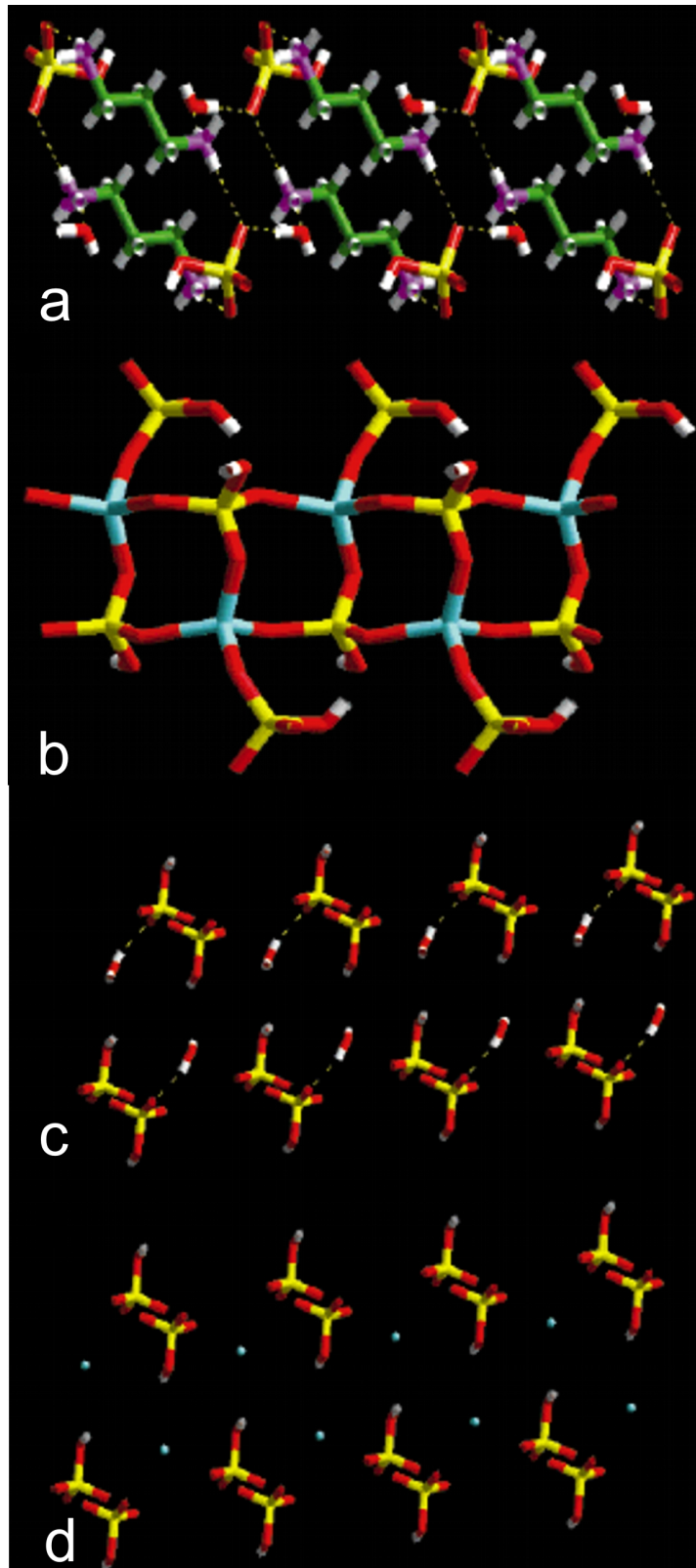


Abbildung 2.3 Bildung eines Zincophosphats (Zn: blau, P: gelb, O: rot, C: grün, N: pink, H: weiß). Abbildung aus Literatur [52]. a) Struktur des 1,3-Diaminopropan-Phosphat-Hydrats, b) Die von Neeraj *et al.* dargestellte Zincophosphatstruktur, c) Struktur des 1,3-Diaminopropan-Phosphat-Hydrats (Aminationen sind nicht dargestellt), d) Substitution der Kristallwassermoleküle des 1,3-Diaminopropan-Phosphat-Hydrats durch Zinkkationen.



dass durch Wechselwirkungen zwischen Phosphatgruppen und SDA-Molekülen eine Vorstrukturierung des später entstandenen Zinco-phosphatgerüsts stattgefunden hat. Durch Substitution der Kristallwassermoleküle (Abbildung 2.3 c) im SDA-Phosphat gegen Zinkkationen (Abbildung 2.3 d) wurde letztlich die Topologie der Schichtverbindung erreicht. Da diese Struktur auch durch eine herkömmliche Synthese zugänglich ist, bei der SDA und Phosphatquelle getrennt zugegeben werden, scheint in diesem Falle die Bildung des Zincophosphats eindeutig über die zwischenzeitliche Bildung des SDA-Phosphats abzulaufen. Die besonders ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Phosphaten und SDAs wird durch die Mehrzahl der Metallophosphatstrukturen belegt, in denen die Wirt-Gast-Wechselwirkungen ebenfalls über Sauerstoffatome der Phosphatgruppen erfolgen.

Auch der umgekehrte Reaktionsweg, die Verringerung des Kondensationsgrads von Metallophosphaten, ist untersucht worden und konnte in verschiedenen Synthesen bestätigt werden.<sup>[53]</sup> In diesen Fällen wurde die höherkondensierte Verbindung in Phosphorsäure gelöst und unter hydrothermalen Bedingungen erhitzt. Dabei konnte die Bildung niedrigkondensierter Strukturen beobachtet werden, während der umgekehrte Vorgang, die Transformation dieser niedrigkondensierten Verbindung zur Ausgangsverbindung, in einer anderen Arbeit beschrieben wurde und durch Erhitzen in aminhaltiger wässriger Lösung stattfand.<sup>[49]</sup> Es ist insgesamt zu überlegen, isolierte zeotype Verbindungen durch nachträgliche Behandlung wie Erhitzen in leicht basischer Lösung oder Zugabe von weiteren anorganischen Precursoren in verwandte Strukturen umzuwandeln. Diese Methode hätte den Vorteil, aus genau definierten Vorgängerverbindungen die Topologie der höherkondensierten Struktur im gewissen Rahmen zu steuern. Damit stände für die gezielte Synthese von mikroporösen Verbindungen neben der Wahl eines geeigneten SDAs noch ein zusätzliches Instrument zur Verfügung.

### 2.3 Der Einsatz von Cobaltkomplexen in der struktur-dirigierenden Synthese

Neben den vielfältig einsetzbaren organischen Aminen haben sich auch bestimmte Übergangsmetallkomplexe als SDA für die Bildung zeotyper Strukturen als geeignet erwiesen. So wurde u.a. der Sandwich-Komplex  $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$  ( $\text{cp}$  = cyclopentadienyl) als SDA in der Porosilsynthese eingesetzt.<sup>[54-56]</sup> Dabei kann – mit steigender Temperatur – die Bildung der Clathrasile Nonasil (NON), Octadecasil (AST) und Dodecasil 1H (DOH) beobachtet werden, in deren Hohlräumen die  $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ -Kationen eingelagert sind. Die Größe der Gerüstkäfige nimmt dabei vom NON zum DOH stetig zu. Dieses Ergebnis steht auch in Einklang mit den Schlussfolgerungen von *Gies et al.*,<sup>[39]</sup> nach denen ein erhöhter Platzbedarf des SDAs durch thermisch induzierte Bewegungen zur Bildung größerer Hohlraumstrukturen führt. Nahezu zeitgleich führte der Einsatz des voluminösen Pentamethyl-Cobaltocenium-Komplexes  $[\text{Co}(\text{cp}^*)_2]^+$  in der Porosilsynthese zur Bildung des Zeolithen UTD-1.<sup>[57]</sup> Dabei wird der Komplex während der Synthese in die großen Kanäle eingelagert, aus denen er nachträglich durch Calcination und Behandlung mit Säuren entfernt werden kann. Neben diesen Sandwich-Komplexen hat die Gruppe der aminhaltigen Cobaltkomplexe ein hohes Potential als SDA offenbart. Hervorzuheben ist zunächst der  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]^{3+}$ -Komplex. Dieser Komplex besitzt aufgrund des makrocyclischen Effekts eine erhöhte Stabilität gegenüber vergleichbaren einfachen Chelatkomplexen und wurde in unserem Arbeitskreis von *V. Hufnagel* in der Porosilsynthese eingesetzt.<sup>[34]</sup> Dies führte zur Darstellung des Porosils LMU-2, das eine enge Verwandtschaft zum Chabazit aufweist und in dessen Hohlräume der Komplex unzersetzt eingebaut ist. Daneben hat vor allem der  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex als SDA zu einer Vielzahl von Strukturen geführt,<sup>[24, 31-33, 35, 42, 58-61]</sup> wobei hier seine chirale Struktur und insbesondere die große Zahl unterschiedlicher Isomere für die Vielfalt an verschiedenen Strukturen gesorgt hat. Diese Cobaltkomplexe eignen sich besonders aufgrund der fixierten Positionen der Aminogruppen als SDAs: Durch die Koordination der Aminogruppen an das Zentralkation wird ihre Bewegungsfreiheit eingeschränkt, so dass der Komplex als relativ starres SDA angesehen werden kann. Damit wird gewährleistet, dass er seine Struktur auch bei hohen Temperaturen weitgehend beibehält und dass sich so bestimmte strukturelle Eigenschaften

auf das Wirtgerüst übertragen lassen. Dies zeigt sich auch bei einem Vergleich mit den in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphaten.

Eines der primären Ziele auf dem Gebiet der zeotypen Strukturen ist die Synthese von chiralen Verbindungen, die sich für Anwendungen wie die enantioselektive Katalyse eignen. Die Darstellung chiraler Zeotypen gelingt dabei in Ausnahmefällen bereits mit organischen SDAs, die selber symmetrisch sind.<sup>[28, 62]</sup> Auch mit Alkalikationen als SDAs wurden mikroporöse chirale Verbindungen dargestellt.<sup>[29, 30]</sup> Da in all diesen Synthesen allerdings keiner der Reaktanden einen chiralen Charakter besitzt, kann der Kristallisationsprozess von außen nicht dahingehend gesteuert werden, das Produkt in enantiomerenreiner Form zu isolieren. Eine Trennung der Enantiomere ist nur bei entsprechender Kristallqualität möglich, indem die Kristalle aufgrund ihrer Morphologie aufwändig manuell separiert werden. Aus diesem Grund ist der Einsatz von chiralen SDAs unerlässlich, um mikroporöse Substanzen in enantiomerenreiner Form zu synthetisieren. Die Verwendung der  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe hat hier bereits zu positiven Resultaten geführt.<sup>[31-33, 35]</sup> Die Schwierigkeit bei den chelatartigen Metallkomplexen besteht allerdings in ihrer Tendenz, bei erhöhten Temperaturen die absolute Konformation zu ändern, so dass enantiomerenreine Komplexe unter Synthesebedingungen racemisieren können. Damit ist dann nicht mehr gewährleistet, dass die chiralen zeotypen Verbindungen ebenfalls enantiomerenrein isoliert werden können. Deshalb sollten sich die in dieser Arbeit eingesetzten chiralen käfigartigen *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Komplexe in der Synthese azentrischer Strukturen besonders eignen: Sie besitzen eine hohe Stabilität gegenüber Racemisierungen und können daher in enantiomerenreiner Form eingesetzt werden, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

### 2.4 Anwendungsbereiche der zeotypen Verbindungen

Vor allem die Zeolithe haben im Bereich der Katalyse und Stofftrennung schon früh große Verbreitung erfahren. Hier hat man sich die Calcinationsstabilität der Gerüststrukturen zu Nutze gemacht und die durch diesen Prozess zugänglichen Hohlräume für die Anwendungen verwendet. Die dabei oftmals entstehenden Brönstedsäurezentren eignen sich für den Einsatz in säurekatalytischen Prozessen und können außer in den Zeolithen auch in mikroporösen Alumophosphaten beobachtet werden.<sup>[63-65]</sup> Auch die Abscheidung von Übergangsmetallen an den Oberflächen kann die Eignung als Katalysator maßgeblich beeinflussen. Im Falle des Alumophosphats Ni(*deta*)<sub>2</sub>-UT-6 ist es gelungen, den [Ni(*deta*)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex (*deta* = Diethyltriamin), der als SDA in die Struktur eingelagert wurde, durch Calcination so gezielt zu zersetzen, dass sich kleine Nanopartikel von NiO in den Kanälen abgeschieden haben.<sup>[66]</sup> Nickelkomplexe mit Tetramethylcyclam als Ligand haben zur Bildung der Metalloalumophosphate STA-6 und STA-7 geführt. Diese konnten calciniert und anschließend mit Wasserstoff behandelt werden. Dabei wurde die Bildung von Ni(I)-Spezies in den Hohlräumen nachgewiesen, die sich ebenfalls als Katalysatoren eignen können.<sup>[67]</sup> Interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich bei den sog. „ship-in-the-bottle“-Synthesen. Bei diesem Prozess werden in die Hohlräume der zeotypen Strukturen nachträglich Metallkationen eingelagert, gefolgt von einer Diffusion geeigneter organischer Moleküle, die anschließend eine Komplexierungsreaktion einleiten. Der dabei entstandene Metallkomplex ist zu voluminös, als dass er die Hohlräume verlassen könnte; er ist also im Material fixiert und eignet sich prinzipiell für katalytische Prozesse.<sup>[68]</sup> Ein ähnliches Prinzip liegt auch der Immobilisierung von Kupfer-Histidin-Komplexen in Zeolith-Y zugrunde, die als Mimetica natürlicher Kupferenzyme wirken können.<sup>[69]</sup> Auch interessante optische Eigenschaften konnten bereits nachgewiesen werden.<sup>[70, 71]</sup>

## 2.5 Metallophosphate

Obwohl die Entdeckung der Zeolithe zunächst dazu führte, dass die ersten Anstrengungen unternommen wurden, neue Gerüststrukturen auf Alumo-silicatbasis zu generieren, erstreckt sich die Forschung auf dem Gebiet der mikroporösen Verbindungen seit einigen Jahrzehnten bereits auch auf andere chemische Systeme. So lag ein früherer Ansatz darin, das System der mikroporösen Zeolithe durch die isoelektronischen Alumophosphate zu ersetzen.<sup>[3]</sup> Diese zeichnen sich teilweise durch ähnliche Gerüststrukturen und physikalische und chemische Eigenschaften aus, wobei sie im Allgemeinen geringere thermische Beständigkeiten als vergleichbare Silicatstrukturen aufweisen. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Synthesen von Alumophosphaten meist unter mildereren Reaktionsbedingungen stattfinden können, bei denen die SDAs noch keinen Zersetzungsprozessen unterliegen. Es ist hier auch gelungen, eine große Anzahl an Verbindungen zu synthetisieren, bei denen Metallkomplexe wie  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  oder  $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$  als SDAs verwendet wurden.<sup>[31-33, 72, 73]</sup> Durch diese große Anzahl an verschiedenen Strukturen eignet sich das Alumophosphatsystem besonders, um neue Materialien herzustellen, die die optischen Eigenschaften der eingeschlossenen Komplexe nutzen. Die im Vergleich zu den entsprechenden Komplexchloriden erhöhte Stabilität gegenüber Zersetzungen macht das Alumophosphatgerüst als Trägermaterial zusätzlich interessant. Auffällig ist die hohe Anzahl an chiralen Alumophosphaten, die mit den Metallkomplexen generiert werden konnten.<sup>[31-33]</sup> Dieses eröffnet Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der nicht-linearen Optik, sofern man in der Lage ist, die optische Reinheit der SDAs unter den Reaktionsbedingungen zu kontrollieren. Darüber hinaus bieten Substitutionen der Gerüstatome die Chance für neue materialtechnische Eigenschaften.<sup>[74-76]</sup> So führte z. B. eine partielle Substitution des Aluminiums und Phosphors im  $\text{AlPO}_4$ -5 durch andere Kationen wie z. B. Barium oder Silicium zur Bildung von Brönstedsäurezentren.<sup>[77]</sup>

Im Laufe der Zeit haben sich weitere Möglichkeiten ergeben, um neuartige zeotype Strukturen zugänglich zu machen. Ein chemisches System, das eine besonders hohe Anzahl an Verbindungen hervorgebracht hat, ist jenes der Zincophosphate. Diese zeichnen sich durch eine Fülle an Baueinheiten und Koordinationsverhältnissen aus.<sup>[4-10]</sup> Ihre im Vergleich zu den Zeolithen und Alumophosphaten deutlich geringeren thermischen Stabilitäten schließen

einen Einsatz in der Katalyse generell aus, da in den wenigsten Fällen eine Entfernung der während der Reaktion eingeschlossenen SDAs durchgeführt werden kann, ohne dass die Gerüststruktur zusammenfällt. Stattdessen eignen sich Zincophosphate aber durchaus im Bereich der nicht-linearen Optik. So konnte in dem chiralen Zincophosphat LMU-5, in das der  $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ -Komplex eingelagert ist, eine deutliche SHG-Aktivität nachgewiesen werden.<sup>[24]</sup>

Strukturell bieten die Zincophosphate im Vergleich zu den Alumophosphaten noch zusätzliche Verknüpfungsmöglichkeiten. Hier ist zunächst die häufige Existenz von Zn–O–Zn-Bindungen zu nennen, während Al–O–Al-Bindungen in den Alumophosphaten quasi nicht beobachtet werden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, Ringstrukturen mit ungerader Anzahl von tetraedrisch koordinierten Atomen aufzubauen: Während in den Alumophosphaten aufgrund der streng alternierenden Verknüpfung von  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen nur Ringstrukturen mit gerader Anzahl von tetraedrisch koordinierten Atomen auftreten, werden Zincophosphate auch durch Dreier-<sup>[4-8]</sup> und Fünfer-<sup>[78]</sup>ringe aufgebaut. Daneben kann in einem weiteren Zincophosphat die Bildung von Zweier-<sup>[79]</sup>ringen durch kantenverknüpfte  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder nachgewiesen werden.

Bemerkenswert ist die Wechselwirkung des SDAs mit den anorganischen Baueinheiten in einigen Zincophosphaten. Während in den meisten Zincophosphaten Wirt-Gast-Wechselwirkungen üblicherweise über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen des SDAs und Gerüst-sauerstoffatomen erfolgen, ist eine Reihe von Zincophosphaten bekannt, in denen das SDA zusätzlich als Ligand der Zinkatome fungiert, so dass hier Zn–N-Bindungen vorliegen.<sup>[48, 79, 80]</sup> Einen Einfluss auf die Bildung von Zn–N-Bindungen nimmt dabei das Konzentrationsverhältnis  $\text{SDA}/\text{H}_3\text{PO}_4$  im Synthesegel. Je höher der Wert ist, umso geringer ist die Tendenz zur Protonierung des freien Elektronenpaares an der Aminogruppe, so dass über diese vermehrt eine Komplexierung der Zinkatome erfolgen kann.<sup>[48]</sup> Durch diese Bindungsverhältnisse sind generell Anwendungen im Bereich der Optik denkbar, sofern die Zinkatome gegen andere Metalle wie z. B. Cobalt oder Nickel substituiert werden. Für diese Elemente würde die Aufspaltung der *d*-Orbitale des Metallatoms ein anderes Ausmaß annehmen als bei einer reinen Bindung zu Sauerstoffatomen.

Die Synthesen mikroporöser Metallophosphate sind auf eine Reihe weiterer Elemente wie Beryllium<sup>[61, 81, 82]</sup> oder Gallium<sup>[60, 83-85]</sup> ausgedehnt worden, wobei sich sowohl interessante neue Strukturen mit ungewöhnlichen Koordinationsverhältnissen als auch potentielle Anwendungen basierend auf der gelungenen Synthese chiraler Strukturen ergeben können.

Um das Problem der begrenzten Porengrößen zu umgehen, das in allen zeotypen Strukturen auftritt, wurden Anstrengungen unternommen, in den Zincophosphaten die Struktur des anorganischen Gerüsts zu modifizieren. Dabei wurde die Phosphatquelle gegen organische Phosphonate substituiert. Diese wurden meist in Form von Diphosphonaten eingesetzt, die über ihre Phosphatgruppen Bindungen zu Metallatomen eingehen können, während der organische Spacer für eine Aufweitung der Gerüststruktur verantwortlich ist.<sup>[86-89]</sup> Durch den Einsatz von Monophosphonaten werden dagegen oft Schichten aus Metallphosphateinheiten gebildet, während die organischen Enden der Phosphonate von den Oberflächen dieser Schichten wegweisen.<sup>[90]</sup> Die Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Metallophosphonate hat schließlich dazu geführt, dass die Phosphonatquellen immer längere und vor allem starre organische Spacer besitzen. So ist man in der Lage, stabile Gerüsttopologien zu bilden, die erstaunlich große Hohlraumstrukturen aufweisen.<sup>[91]</sup> Ein Beispiel ist das von *Zhu et al.* dargestellte Zink-Carboxymethylphosphonat, das kanalartige Hohlräume mit 48-Ringen besitzt, die zusätzlich endständige Carboxylgruppen aufweisen und daher für katalytische Reaktionen von Interesse sind.<sup>[92]</sup> Momentan ist eine Reihe von polymeren Metallkomplexverbindungen bekannt, die vor allem auf der Reaktion von Zinkkationen mit organischen Carboxylverbindungen basieren und als MOFs (Metal Organic Frameworks) bekannt sind. Sie besitzen eine erstaunliche thermische Stabilität und ein im Vergleich zu reinen anorganischen zeotypen Strukturen erhöhtes Potential an Anwendungsmöglichkeiten, da die organischen Spacer funktionelle Gruppen aufweisen können.<sup>[93]</sup>

### 2.6 Käfigkomplexe als strukturdirigierende Agentien

#### 2.6.1 Amin-Komplexe der Übergangsmetalle

Die Familie der Amin-Komplexe umfasst eine Anzahl von Verbindungen mit variierenden Ligandenstrukturen. Besonders die stabilen oktaedrischen Cobalt(III)-Amin-Komplexe sind dabei geeignet, strukturelle Eigenschaften wie Komplexisomerie und Chiralität zu veranschaulichen.<sup>[94]</sup> Den einfachsten Vertreter dieser Verbindungen, die allgemein als  $[\text{CoN}_6]^{3+}$ -Komplexe bezeichnet werden können,<sup>[95]</sup> stellt das hochsymmetrische  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Kation dar. Sehr früh wurden auch die  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe untersucht, bei denen es sich um chirale Verbindungen handelt, die in die einzelnen Enantiomere getrennt werden können. So waren sie bereits sehr früh für Untersuchungen des optischen Drehwertes zugänglich.<sup>[96]</sup> Weitere Amin-Komplexe, wie der  $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ - oder der  $[\text{Co}(\text{tacn})_2]^{3+}$ -Komplex, eignen sich ebenfalls zur Veranschaulichung von Komplexisomerien. Diese Verbindungen stellten lange Zeit den Hauptteil der bekannten Cobalt-Amin-Komplexe dar, ehe *Sargeson et al.* eine neue Untergruppe der Amin-Komplexe erschlossen hatten: Die käfigartigen Komplexe.<sup>[97]</sup> Bei den Liganden handelt es sich um makrocyclische Verbindungen, die auch für die hohe Stabilität der käfigartigen Komplexe verantwortlich sind. Die Synthese erfolgt überwiegend aus  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen,<sup>[98, 99]</sup> so dass die strukturellen Eigenschaften der Käfigkomplexe anhand dieser Vorgängerstufen beschrieben werden können. Die beiden wichtigsten Vertreter sind die so genannten *Sarcophagin*-<sup>[98]</sup> und *Sepulchrat*-Komplexe (Abbildung 2.4).<sup>[99]</sup> Die Reaktionsmechanismen zur Darstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Käfigkomplexe werden in Abschnitt 2.6.3 beschrieben.



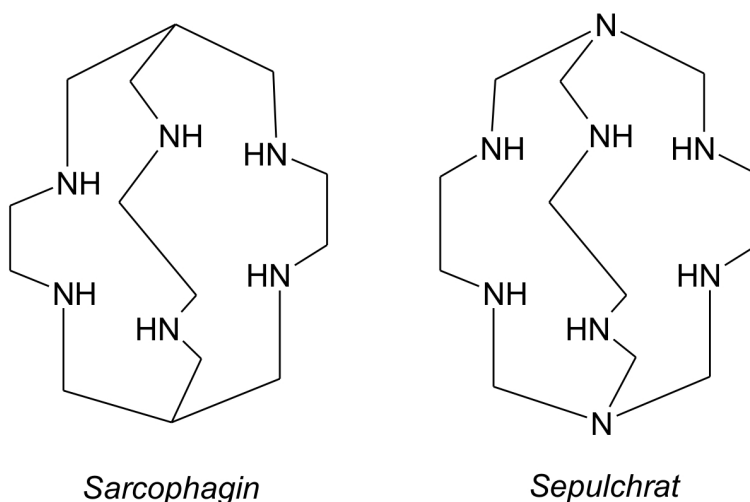


Abbildung 2.4 Die Struktur der *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Liganden.

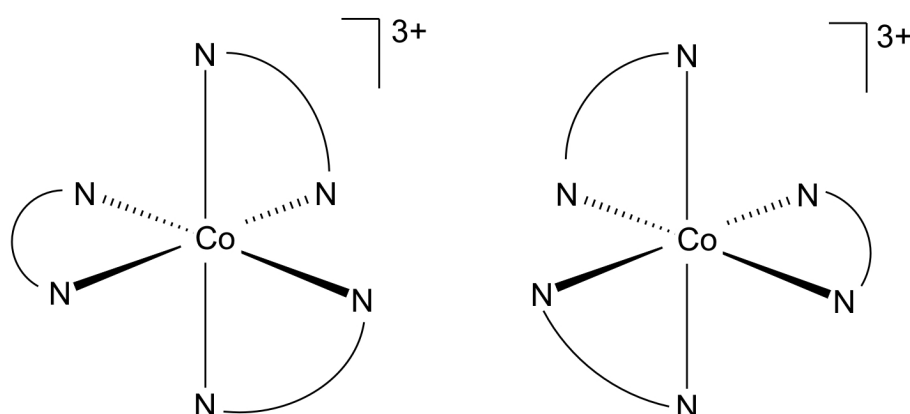
### 2.6.2 Nomenklatur der Amin-Komplexe mit *en*-Einheiten

Die Käfigkomplexe bzw. die bicyclischen Liganden besitzen nach IUPAC-Regeln relativ komplexe Nomenklaturen. Daher wurden ihnen zusätzlich Trivialnamen zugeordnet. Die Bezeichnungen *Sarcophagin* (kurz: *sar*; von *sarcophagine*)<sup>[98]</sup> und *Sepulchrat* (kurz: *sep*; „grabesähnliche Struktur“)<sup>[97]</sup> wurden z. B. gewählt, um deutlich zu machen, dass die entsprechenden Komplexverbindungen sehr stabil und die Zentralkationen wie in einem Grab eingeschlossen sind. Im Falle der *Sarcophagin*-Derivate können an die tertiären Atome C1 und C8 an den „Spitzen“ des Liganden funktionelle Gruppen gebunden sein. Diese Substituenten werden bei der Namensgebung berücksichtigt, indem vor das Kürzel *sar* eine weitere Abkürzung gesetzt wird. Im Falle zweier Nitrogruppen wird das *Sarcophagin*-Derivat als Dinitro-*Sarcophagin* oder DiNO*sar* bezeichnet, die Beschreibung DiAM*sar* weist auf die Anwesenheit von zwei primären Aminogruppen hin. Der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex hat demnach Diamino-*Sarcophagin* als Liganden; sind die primären Aminogruppen zusätzlich protoniert, wird der Komplex  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  genannt.

Bei Komplexen, deren Liganden *en*-Einheiten besitzen, handelt es sich um Verbindungen, die Stereoisomerie aufweisen. Die Nomenklatur der jeweiligen Isomere soll hier anhand des einfachsten Vertreters der Komplexe mit *en*-Einheiten, dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex, veranschaulicht werden, das Prinzip kann aber auf die eingesetzten Käfigkomplexe übertragen werden. Vom

## 2 Allgemeiner Teil

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  existieren zwei Isomere, die sich in der Art der Koordination der *en*-Liganden an das Zentralkation unterscheiden, wie in Abbildung 2.5 verdeutlicht wird. Verfolgt man hier einen der Liganden beginnend von der vorderen Aminogruppe bis zur hinteren, so kann dies entweder im Uhrzeigersinn oder entgegengesetzt erfolgen. Entsprechend des Drehsinns werden die Isomere als  $\Delta$ -Konformere (im Uhrzeigersinn) und  $\Lambda$ -Konformere (entgegen dem Uhrzeigersinn) bezeichnet. Außerdem muss noch die absolute Struktur

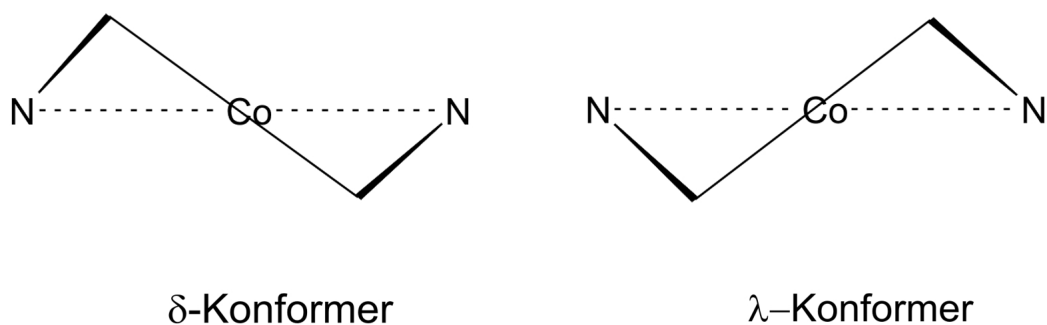


$\Delta$ -Enantiomer

$\Lambda$ -Enantiomer

Abbildung 2.5 Schematische Darstellung der beiden Enantiomere des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kations.

der *en*-Einheiten berücksichtigt werden. Blickt man auf die C–C-Hantel, so ergeben sich auch hier zwei Möglichkeiten der Positionen, die in Abbildung 2.6 dargestellt sind. Verläuft die Hantel von links oben nach rechts unten, so spricht man von einer  $\delta$ -Konformation, einer  $\lambda$ -Konformation entspricht ein Verlauf von links unten nach rechts oben.<sup>[100]</sup> Die Kombination der Isomerie und der Konformation führt zu zwei Geometrien, die sich durch die Lage der C–C-Hanteln zur  $C_3$ -Achse des Komplexes unterscheiden (Abbildung 2.7). In



$\delta$ -Konformer

$\lambda$ -Konformer

Abbildung 2.6 Die beiden Konformationen der *en*-Einheit im Komplex.

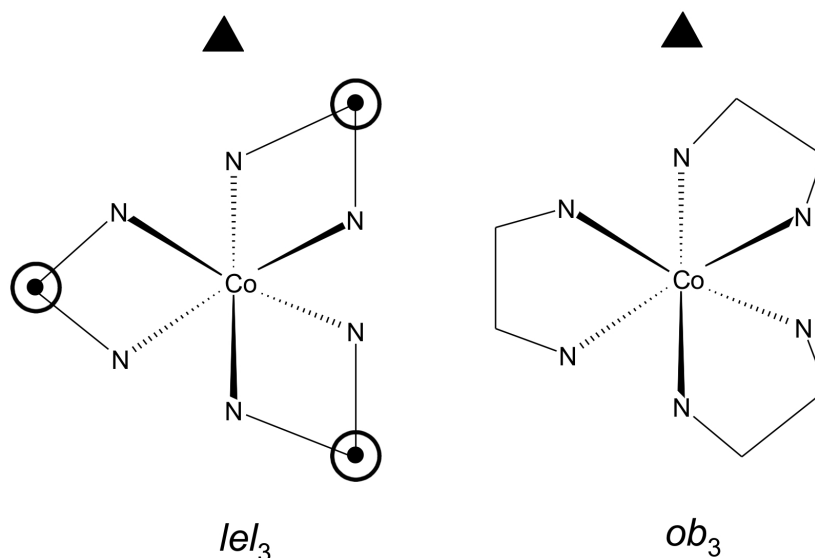


Abbildung 2.7 Das  $\Delta_{\delta\delta\delta}$ - und das  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Isomer des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ .

einem  $\Delta$ -Isomer verläuft die C–C-Hantel mit  $\lambda$ -Konformation nahezu parallel zu dieser Achse. Dies gilt ebenso für das Spiegelbild des  $\Delta$ -Isomers mit  $\delta$ -Konformation. Man spricht in diesem Falle von der so genannten *lel*-Konformation (abgeleitet von *parallel*), oder, wenn alle drei C–C-Hanteln parallel verlaufen, von der *lel*<sub>3</sub>-Konformation. Ein  $\Delta$ -Isomer mit  $\lambda$ -Konformation – ebenso ein  $\Delta$ -Isomer mit  $\delta$ -Konformation – besitzt eine so genannte *ob*-Konformation (abgeleitet von *oblique*), da hier die Hanteln nahezu senkrecht zur  $C_3$ -Achse stehen.<sup>[99]</sup> Auch gemischte Konformationen wie *lel*<sub>2</sub>*ob* oder *ob*<sub>2</sub>*lel* sind möglich, wobei in diesen Fällen die Symmetrie des Komplexes durch Fehlen der  $C_3$ -Achse erniedrigt wird; es verbleibt lediglich eine  $C_2$ -Achse. Corey *et al.* haben berechnet, dass in  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen die *lel*<sub>3</sub>-Konformation energetisch leicht günstiger ist als die *ob*<sub>3</sub>-Konformation, da sich für die Wasserstoffatome geringere sterische Hindernisse durch die Kohlenstoffatome ergeben.<sup>[101]</sup> Die Energiedifferenz ist mit ca. 7.5 kJ/mol allerdings relativ gering, so dass Konformationswechsel durchaus auftreten können. Die absolute Lage der C–C-Hanteln und damit das Vorliegen von  $\delta$ - oder  $\lambda$ -Konformationen hängt daher auch stark von der Umgebung des Komplexes ab. So haben in Lösungen des Komplexes die Gegenanionen einen großen Einfluss auf die Konformation, indem sie Wasserstoffbrückenbindungen zum Komplex eingehen und bestimmte Konformationen stabilisieren.<sup>[98]</sup> Zwischen den verschiedenen Isomeren und Konformeren des

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kationen können sich Gleichgewichte zwischen dem  $\Delta$ -Isomer und dem  $\Lambda$ -Isomer einstellen, so dass nach einiger Zeit eine Racemisierung erfolgt.

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphaten sind die *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Derivate ausschließlich als  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ - und  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformere in die Hohlräume eingebaut. Dies wird auch für den Großteil aller *Sarcophagin*-Komplexsalze beobachtet. Allerdings ist auch bei dieser Substanzklasse prinzipiell ein Übergang einer  $\delta$ -Konformation in eine  $\lambda$ -Konformation möglich, wie dies u.a. für die Verbindungen  $[\text{Co}((\text{NMe}_3)_2\text{sar})](\text{NO}_3)_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ <sup>[102]</sup> und  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[103]</sup> nachgewiesen wurde.

### 2.6.3 Reaktionsmechanismen der Bildung von käfigartigen Komplexen

Bei den käfigartigen Komplexen handelt es sich um Verbindungen, bei denen als Ligand eine makrocyclische Verbindung eingesetzt wird. Die Synthese solch eines Liganden würde auf konventionellem Wege zu geringen Ausbeuten und einer notwendigerweise aufwändigen Trennung von Nebenprodukten führen. *Sargeson et al.* haben demgegenüber einen Syntheseweg entwickelt, der den Käfigkomplex aus einem bereits vorliegenden Vorläufer, dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kation aufbaut.<sup>[98, 99]</sup> Auf diesem Wege ist gewährleistet, dass eine Koordinierung der organischen Komponenten mit dem Zentralkation für eine permanente Fixierung in der gewünschten Lage besteht, um die im Folgenden beschriebenen Reaktionen ablaufen zu lassen. Die Reaktion besteht zunächst in der Bildung des  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ -Komplexes, der durch anschließende Behandlung der Nitrogruppen in verschiedene Derivate überführt werden kann.<sup>[98, 104]</sup> Diese können teilweise dekomplexiert werden, um den entsprechenden freien Liganden zu isolieren.<sup>[105, 106]</sup>

Im ersten Schritt erfolgt im basischen Medium eine Iminbildung unter Mitwirkung von Formaldehyd. Dabei bildet sich zunächst ein Methoxyamin, das unter Dehydratisierung in das Imin übergeht (Abbildung 2.8). Diese Zwischenstufe wird nun vom Nitromethan angegriffen, das ein relativ acides Kohlenstoffatom besitzt. Dieses wird in dem basischen Medium deprotoniert und wirkt als Nucleophil (Abbildung 2.9). Bei dieser Reaktion wird zuerst ein  $\beta$ -Nitromethanderivat gebildet. Durch den zusätzlichen  $-I$ -Effekt der Amino-

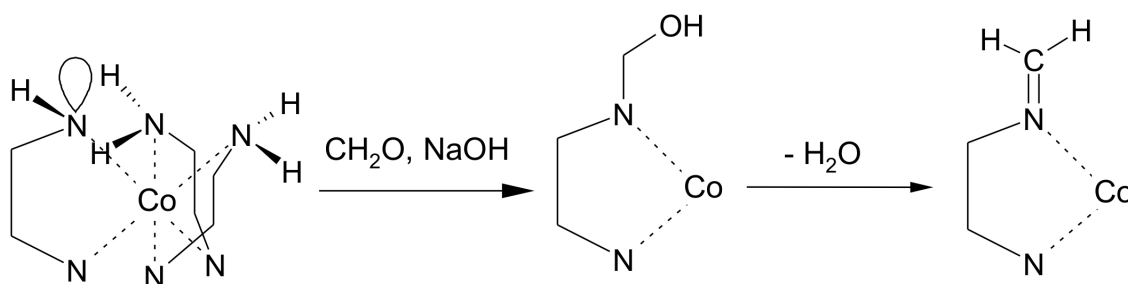


Abbildung 2.8 Bildung des Imino-Komplexes.

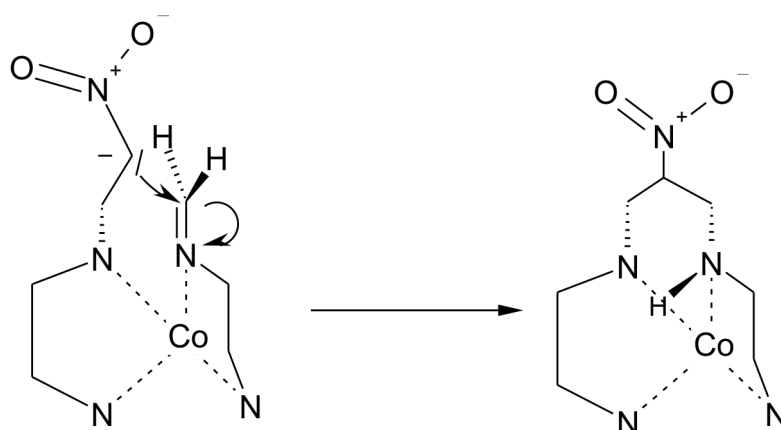
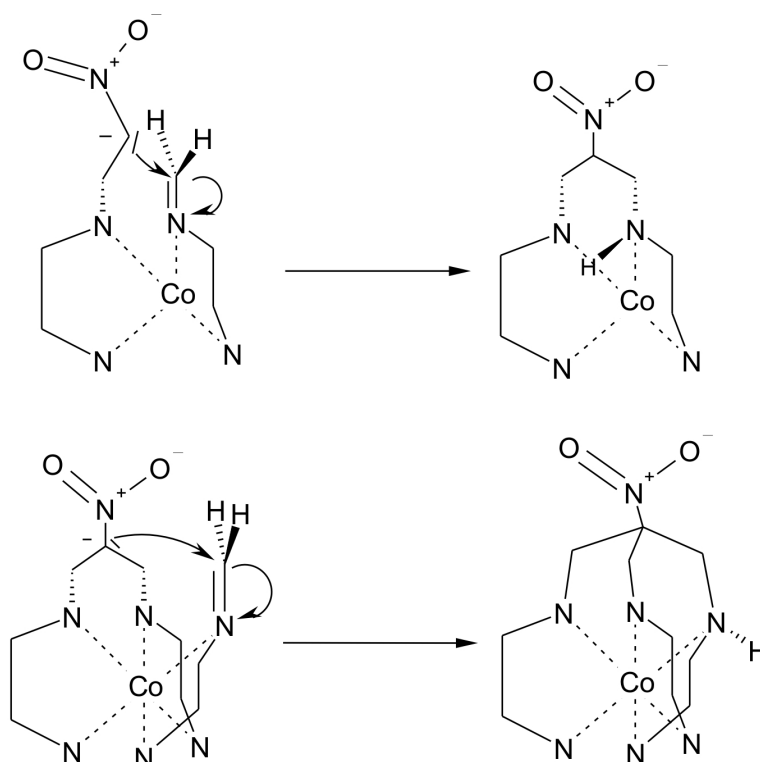


Abbildung 2.9 Nucleophiler Angriff von Nitromethan auf den Imino-Komplex.

Abbildung 2.10 Verknüpfung benachbarter *en*-Einheiten, die zur Überkappung führt.

gruppe kann diese Verbindung, verglichen mit dem Nitromethan, am  $\alpha$ -C-Atom noch leichter deprotoniert werden. Es erfolgt nun ein weiterer Angriff des  $\beta$ -Nitro-Amins auf ein benachbartes Imin unter Generierung eines Nitro-Diamins (Abbildung 2.10 oben). Im letzten nucleophilen Angriff auf die dritte benachbarte Imingruppe findet die Überkappung dreier *en*-Einheiten ihr Ende (Abbildung 2.10 unten). Eine analoge Reaktionsabfolge findet auf der gegenüberliegenden Seite statt, so dass letztendlich  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$  als Produkt erhalten wird. Dieser Reaktionsweg eignet sich auch für andere Nucleophile. So führt der Einsatz von  $\text{NH}_3$  anstatt des Nitromethans nach einem ansonsten vergleichbaren Reaktionsmechanismus zur Ausbildung des  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -Kations.<sup>[99]</sup>

Während für  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  keine weitere Reaktionen wie z. B. Methylierungen oder Dekomplexierungen bekannt sind, kann der  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ -Komplex zum  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  umgewandelt werden. Damit ist eine Vielzahl von weiteren Verbindungen zugänglich, indem die primäre Aminogruppe ihrerseits als Nucleophil fungiert. Auf diesem Wege sind Methylierungen<sup>[102]</sup> oder Carboxymethylierungen möglich.<sup>[107]</sup> Durch die Dekomplexierung des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kations mit  $\text{NaCN}$  steht der Ligand für die Komplexbildung mit anderen Metallkationen zur Verfügung.<sup>[105]</sup> Dadurch ist die Stabilisierung von Metallkationen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen erreicht worden, wie z. B. Vanadium als  $[\text{V}(\text{diAMsar})]^{4+}$ -Kation.<sup>[108]</sup>

### 2.6.4 Strukturelle Besonderheiten der *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Komplexe

Der Einsatz der Käfigkomplexe in der strukturdirigierenden Synthese erscheint aus verschiedenen Gründen viel versprechend. Zunächst ist die hohe Anzahl an Aminogruppen geeignet, viele Wasserstoffbrückenbindungen zu anorganischen Precursoren in der Synthesemischung einzugehen. Damit können prinzipiell gewisse strukturelle Elemente des Komplexes auf die Wirtstruktur übertragen werden. Dazu zählt vor allem der Transfer von Symmetrieelementen, wie dies bereits für den Einsatz von  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen in der Synthese von Zincophosphaten gezeigt wurde.<sup>[24]</sup> Von den Käfigkomplexen existieren die in Kapitel 2.6.2 beschriebenen  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomere. Von diesen sind im Gegensatz zum verwandten  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex keine Racemisierungsprozesse bekannt. Die Ursache hierfür liegt in der

makrocyclischen Struktur der Käfigkomplexe, bei denen gleichzeitig stattfindende Ligandenaustauschreaktionen der sekundären Aminogruppen kaum auftreten können. Damit eignen sich diese Verbindungen besonders, um als chirale SDAs in der Synthese von chiralen zeolithartigen Verbindungen eingesetzt zu werden. Dabei müssen die chiralen SDAs in Form nur eines Enantiomers eingesetzt werden, weshalb das SDA auch keinen Racemisierungen unterliegen darf. Andernfalls können entweder zentrosymmetrische Strukturen gebildet werden, oder es entstehen chirale Kristalle, die dann allerdings ebenfalls als Racemat vorliegen und nicht voneinander getrennt werden können. Aufgrund der käfigartigen Struktur und der damit verbundenen Starrheit des Gerüsts sind die *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Komplexe zusätzlich viel versprechende SDA, da so davon ausgegangen werden kann, dass sich die Geometrie des Kations auch bei hohen Reaktionstemperaturen nicht merklich ändert und sie daher gezielt auf die Wirtstruktur übertragen werden kann.

Ein weiterer Aspekt, der dafür spricht, die Käfigkomplexe in der strukturdirigierenden Synthese einzusetzen, betrifft die variable Geometrie der *Sarcophagin*-Komplexe, wenn man die Komplexe unterschiedlicher Metallkationen betrachtet. Dies ist schematisch in Abbildung 2.11 (S. 50) dargestellt. Betrachtet man die Struktur entlang der  $C_3$ -Achse, so bilden die beiden Stickstoffatome einer *en*-Einheit einen Torsionswinkel  $\phi$ . Dieser ist zum einen von der Spannung des organischen Gerüsts abhängig. So beträgt der Wert für  $\phi$  im freien Liganden im Salz  $\text{Di(AMH)sar(NO}_3)_4$  im Durchschnitt  $23.9^\circ$ .<sup>[105]</sup> Entscheidend für die Größe des Winkels in Metallkomplexen ist aber auch das Zentralkation bzw. seine Elektronenkonfiguration. Je nach dem Wert von  $\phi$  ändert sich die Orbitalaufspaltung, so dass sich für bestimmte Winkel Energieminima ergeben (Abbildung 2.11 rechts).<sup>[109]</sup> Mit dem Austausch des Zentralkations resultieren daher unterschiedliche Torsionswinkel, die prinzipiell zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit den anorganischen Precursoren des Synthesegels und in der Kristallstruktur führen können, da die N–H-Bindungen ebenfalls ihre Ausrichtung ändern. Dies kann einen Einfluss auf mögliche entstehende Wirtstrukturen haben, so dass durch gezielte Änderung der Komplexgeometrie die Topologie des anorganischen Gerüsts variiert werden könnte. Auch durch verschiedene Oxidationsstufen der Metallkationen kann der Kondensationsprozess beeinflusst werden, da z. B. bei höheren Oxidationsstufen des Zentralkations eine höhere Ladung

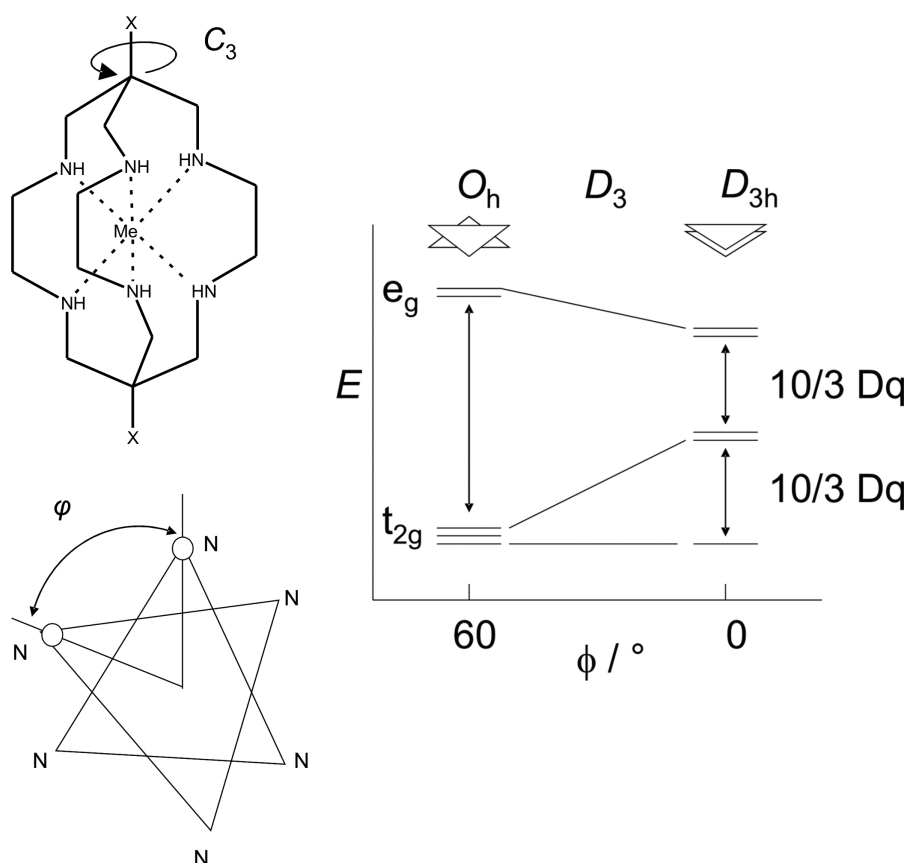


Abbildung 2.11 Darstellung der *Sarcophagin*-Derivate (links oben: Struktur der *Sarcophagin*-Derivate, links unten: Blickrichtung entlang der  $C_3$ -Achse) und die Ligandenfeldaufspaltung der Orbitale in verschiedenen Geometrien (rechts).

des Komplexes resultiert. Diese führt zu prinzipiell stärkeren Wechselwirkungen mit den anorganischen, negativ geladenen Precursoren. Generell eignen sich die *Sarcophagin*-Komplexe auch noch für weitere systematische Untersuchungen. Durch eine Methylierung der primären Aminogruppen<sup>[102]</sup> wird z. B. die Anzahl der N–H-Bindungen reduziert, was generell zu geringeren Wechselwirkungen mit anorganischen Precursoren führt. Gleichzeitig wird durch diese Methylierung ein größeres Volumen des SDAs erzielt, so dass bei einer Bildung von zeolithartigen Strukturen größere Hohlräume entstehen können, als dies bisher mit den in dieser Arbeit eingesetzten Käfigkomplexen erreicht wurde.

Durch die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie finden in den in dieser Arbeit eingesetzten Cobalt- und Nickelkomplexen Feinaufspaltungen der Energieniveaus der  $d$ -Orbitale des Zentralkations statt. Die im UV-vis-Spektrum beobachtbaren Elektronenübergänge leiten sich im Falle der Co(III)-Komplexe von den Übergängen  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  und  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  im Oktaederfeld ab, wobei die dreifach entarteten Energieniveaus aufspalten. Im



Ni(II)-Komplex findet für die Übergänge  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  und  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  durch die Erniedrigung der Symmetrie ebenfalls eine Feinaufspaltung statt. Die Aufspaltungsmuster können mit den in dieser Arbeit durchgeführten UV-vis-Messungen nicht nachgewiesen werden, da der energetische Unterschied, der sich durch die Aufspaltung eines Orbitals ergibt, um ein Vielfaches geringer ist als jener des Übergangs zwischen dem Orbital des Grundzustands und den angeregten Zuständen.

## 2.7 Bond-valence-Rechnungen

Bond-valence-Rechnungen sind ein geeignetes Mittel, um aus Atomabständen, die mithilfe von Einkristallstrukturanalysen bestimmt wurden, Rückschlüsse auf die Oxidationsstufen bzw. Valenzen der beteiligten Atome zu ziehen bzw. auf nicht abgesättigte Valenzen zu schließen.<sup>[110, 111]</sup> Eine der Grundannahmen der Bond-valence-Theorie liegt darin, dass die Valenz eines Atoms nicht von seiner Koordinationsgeometrie abhängig ist, sondern von den Bindungslängen zu den direkt gebundenen Atomen.<sup>[111]</sup> Jeder einzelne Abstand des Atoms  $i$  zu benachbarten Atomen  $j$  liefert einen Teilbetrag  $s$  zur Gesamtvalenz  $V_i$  des betrachteten Atoms, die sich somit aus den Einzelbeiträgen zusammensetzt (Gleichung 2.1):

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (2.1)$$

Um den Teilbetrag  $s$ , den die einzelne Bindung mit einer Länge  $r$  liefert, angeben zu können, wurde eine Gleichung bestimmt, die den Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Valenzbeitrag beschreibt (Gleichung 2.2):

$$s = e^{\frac{r_0 - r}{B}} \quad (2.2)$$

Damit wird deutlich, dass der Beitrag zur Bindungswalenz umso geringer ausfällt, je länger die Bindung ist, und dass dieser Betrag mit  $r$  exponentiell abnimmt. Die Parameter  $r_0$  und  $B$  werden aus empirischen Daten ermittelt, indem aus einer Vielzahl von anorganischen Kristallstrukturen die Bindungsabstände zwischen Atomen zusammengetragen und für die Gleichung 2.2 angepasst werden. Jedes Atompaar  $i-j$  besitzt seine eigenen Parameter, wobei die Werte für  $B$  für alle Atompaare ungefähr gleich groß sind und um 0.37 schwanken.<sup>[112]</sup> Aus diesem Grund werden auch in dieser Arbeit alle Bond-valence-Beiträge mit diesem Wert berechnet.

In den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen werden die Valenzen für die Metall- und Phosphoratome mit Hilfe der aus den Einkristalldaten ermittelten Abstände zu den Sauerstoffatomen berechnet. Somit ist eine Überprüfung der Güte der Strukturanalyse möglich. Ein besonders wichtiger Aspekt ist die Bestimmung der Valenzen von Sauerstoffatomen in den

Kristallstrukturen. Diese sind in den in dieser Arbeit behandelten Verbindungen potentielle Bindungspartner für Wasserstoffatome. Aus den Strukturösungen mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie lassen sich die Positionen der Wasserstoffatome oft nicht direkt bestimmen, da die Strukturen in den meisten Fällen viele schwere Atome enthalten. Dadurch geht die Elektronendichte der Wasserstoffatome im Grundrauschen unter. Hier kann die Bondvalence-Rechnung nützlich sein, um gebundene Wasserstoffatome nachzuweisen. Es wird zunächst der Beitrag zur Gesamtvalenz des Sauerstoffatoms berechnet, der sich aus der Bindung des Sauerstoffatoms zu den schweren Gerüstatomen ergibt. Liegt dieser Wert deutlich niedriger als der theoretisch zu erwartende Wert von 2, so ist hier eine weitere Bindung zu einem Wasserstoffatom zu vermuten. Sofern in einem geeigneten Abstand des Sauerstoffatoms ein weiteres Sauerstoffatom lokalisiert worden ist (üblicherweise in einem Abstand von ca. 2.6 Å), liegt wahrscheinlich eine Wasserstoffbrückenbindung vor, die vom Protonendonator, an den das Wasserstoffatom direkt gebunden ist, ausgeht. Hier kann der Bindungsbeitrag, den die Wasserstoffbrückenbindung des Wasserstoffatoms zum Sauerstoffatom beiträgt, mit einer weiteren Gleichung berechnet werden. Diese wurde ähnlich wie Gleichung 2.2 aus der Betrachtung einer Vielzahl bekannter Kristallstrukturen mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen bestimmt:<sup>[113]</sup>

$$s = \frac{r_{\text{O}\cdots\text{O}}}{2.17}^{-8.2} + 0.06 \quad (2.3)$$

Bei der Zuordnung des Wertes zu einem der Sauerstoffatome ist zu beachten, dass dieser zum Protonenakzeptor gehört. Eine Identifizierung der Sauerstoffatome als Protonendonatoren oder -akzeptoren kann in der vorliegenden Arbeit vor allem durch die Betrachtung der P–O-Abstände vorgenommen werden, da die Wasserstoffbrückenbindungen überwiegend zwischen Phosphatgruppen ausgebildet werden. Liegt ein P–O-Abstand unter 1.52 Å, so handelt es sich bei dem Sauerstoffatom wahrscheinlich um einen Protonenakzeptor, während bei Werten über 1.58 Å ein Akzeptor zu vermuten ist. Der Anteil, den die Wasserstoffbrückenbindung für den Donor liefert, kann bestimmt werden, indem von dem für eine O–H-Bindung theoretisch zu erwartenden Wert von 1 der Beitrag für den Akzeptor subtrahiert wird. Können die Positionen der Protonen direkt aus der Differenz-Fouriersynthese der

Strukturanalyse bestimmt werden, lassen sich die Valenzbeiträge, die sich durch die Bindung zwischen Wasserstoffatom und Protonenakzeptor ergeben, anhand Gleichung 2.4 berechnen:<sup>[113]</sup>

$$s = \frac{r_{\text{H}\cdots\text{O}}}{0.93}^{-2.1} - 0.04 \quad (2.4)$$

Da die Positionen der Wasserstoffatome allerdings nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die der schwereren Atome bestimmt werden können, kann der Fehler, der sich bei Verwendung von Gleichung 2.4 ergibt, größer sein als wenn auch für diese Fälle Gleichung 2.3 herangezogen wird. Daher wurden in dieser Arbeit alle Valenzbeiträge, die sich aus Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen ergeben, lediglich mit Gleichung 2.3 bestimmt. So wurde außerdem gewährleistet, dass alle Verbindungen gleichwertig betrachtet werden.

Die synthetisierten Metallophosphate weisen zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen der SDAs und Gerüstsauerstoffatomen auf. Während für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen die Valenzbindungsbeiträge mit Hilfe von Gleichung 2.3 berechnet werden können, wurden die Wechselwirkungen zwischen Aminogruppen und Sauerstoffatomen in der Literatur bisher nur unzureichend betrachtet. Um die in dieser Arbeit vorhandenen N–H $\cdots$ O-Bindungen zu berücksichtigen, wurde eine Arbeit von *García-Rodríguez et al.* herangezogen.<sup>[114]</sup> Hier wurde für Bindungen von NH $_4^+$ -Kationen zu Protonenakzeptoren der Parameter für  $r_0$  bestimmt. Zur Berechnung des Valenzsummenbeitrags der Protonenakzeptoren wurde ansonsten Gleichung 2.2 verwendet, wobei als Bindungslänge  $r$  der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Protonenakzeptor verwendet wurde. Diese Gleichung wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls für Wechselwirkungen der sekundären und primären Aminogruppen der käfigartigen Komplexe zu den Gerüstsauerstoffatomen in den Metallophosphaten benutzt. Da hier die primären Aminogruppen überwiegend ebenfalls protoniert vorliegen und die sekundären Aminogruppen mit dem koordinierten Zentralkationen eine hohe positive Ladung in der Nachbarschaft besitzen, können sie für die Bestimmung des Valenzbeitrages in guter Näherung als NH $_4^+$ -Kationen angesehen werden. Für die entsprechenden Bindungen im UH-6 wurden die Aminogruppen außerdem in einer weiteren Berechnung wie Hydroxygruppen behandelt und mit

Gleichung 2.3 der Beitrag der zugehörigen Sauerstoffatome, die als Protonenakzeptoren fungieren, berechnet. Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt wird, weichen die dabei resultierenden Werte nicht sehr stark von denen ab, bei denen die Aminogruppen wie  $\text{NH}_4^+$ -Kationen behandelt werden. Da somit mögliche Fehler nur gering ausfallen, wurde für alle weiteren Verbindungen Gleichung 2.2 zur Berechnung der Bond-valence-Beiträge durch  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Kontakte herangezogen, wobei für  $r$  der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand eingesetzt werden muss.

Für die Berechnung der Bond-valence-Beiträge in den jeweiligen Metallophosphaten wurden Parameter aus den Arbeiten von *Brown et al.*,<sup>[112]</sup> *Brese et al.*<sup>[115]</sup> und *García-Rodríguez et al.*<sup>[114]</sup> verwendet. Der Wert des Parameters  $B$  wurde für alle Atompaare mit 0.37 angegeben, die Werte für  $r_0$  sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1 Werte des Parameters  $r_0$  für verschiedene Atompaare.

Atompaar	$r_0 / \text{\AA}$
Zn–O	1.704
Al–O	1.651
P–O	1.617
N $\cdots$ O	2.219



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Analyseverfahren

#### 3.1.1 Röntgenbeugung

##### 3.1.1.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und Strukturanalyse

Eine Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde vor allem mit Hilfe der Röntgen-Einkristalldiffraktometrie durchgeführt. Diese bietet die Möglichkeit, die Kristallstrukturen der Produkte direkt zu bestimmen.

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf dem Prinzip der Röntgenbeugung.<sup>[116]</sup> Trifft Röntgenstrahlung auf ein Atom, so wird sie an diesem elastisch gebeugt, d.h. das Atom wird selbst zum Ausgangspunkt einer kugelförmigen Wellenfront mit gleicher Wellenlänge  $\lambda$ . Genauer gesagt erfolgt die Beugung an der Elektronenhülle des Atoms, weswegen z.B. die Ordnungszahl des Atoms für die weiteren Betrachtungen berücksichtigt werden muss. Aufgrund der Periodizität der Atompositionen in Kristallstrukturen liegen hier die Atome auf parallel verlaufenden Netzebenen, die durch die Millerschen Indizes  $hkl$  beschrieben werden können. Erfolgt der Einfall der Röntgenstrahlung unter einem bestimmten Winkel, dem so genannten Glanzwinkel  $\theta$ , so befinden sich die unter demselben Winkel reflektierten Wellen von Atomen aus benachbarten Netzebenen in Phase, es liegt eine konstruktive Interferenz vor, die der *Bragg'schen* Gleichung gehorcht:

$$\begin{aligned} n\lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta \\ n &= \text{Beugungsordnung} \\ d_{hkl} &= \text{Netzebenenabstand} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Die Beugung durch alle Atome  $j$  einer Netzebene  $hkl$  kann als Überlagerung der Einzelwellen beschrieben werden. Sie ergeben den Strukturfaktor  $F_{hkl}$ :

### 3 Experimenteller Teil

---

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} = |F_{hkl}| \cdot e^{i\phi}$$

$f_j$  = Atomformfaktor des Atoms  $j$  (3.2)

$x_j, y_j, z_j$  = Koordinaten des Atoms  $j$

$\phi$  = Phasenwinkel

Die gemessene Intensität  $I$  der gebeugten Strahlung hängt nun über folgende Gleichung mit dem Strukturfaktor zusammen:

$$I \propto F_{hkl}^2 \quad (3.3)$$

Dies bedeutet, dass anhand der Intensität nicht auf die Phase der gebeugten Wellen geschlossen werden kann. Man spricht hier vom so genannten „Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse“.

An Gleichung 3.2 erkennt man, dass die Einzelwelle eines Atoms  $j$  nicht nur von seiner Position in der Kristallstruktur abhängt, sondern auch vom Atomformfaktor  $f_j$ , der zum einen die Anzahl der dem Atom zugeordneten Elektronen berücksichtigt; Elemente mit einer hohen Anzahl an Elektronen haben ein höheres Streuvermögen als leichtere Elemente. Dies wird durch einen elementspezifischen Atomformfaktor  $f^0$  ausgedrückt. Außerdem führen die Atome thermische Schwingungen um ihre Gleichgewichtslagen auf den Netzebenen durch. Diese können durch einen Temperaturfaktor  $f^{T,iso}$  bzw.  $f^{T,anis}$  beschrieben werden.  $f^{T,iso}$  wird im Fall einer isotropen Schwingung des Atoms, d. h. Schwingungen in alle Raumrichtungen, verwendet.

$$f^{T,iso} = e^{-\frac{8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (3.4)$$

$U$  = Quadrat der mittleren Schwingungsamplitude

Der Temperaturfaktor  $f^{T,anis}$  berücksichtigt dagegen, dass in realen Strukturen Schwingungen in Vorzugsrichtungen auftreten. Er lässt sich durch Gleichung 3.5 beschreiben:



$$f^{T,anis} = \exp\{(U_{11}h^2(a^*)^2 + U_{22}k^2(b^*)^2 + U_{33}l^2(c^*)^2 + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*) \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\} \quad (3.5)$$

$a^*, b^*, c^*$  = reziproke Gitterkonstanten

Der effektive Atomformfaktor  $f_j$  ist als Produkt aus  $f^0$  und  $f^{T,iso}$  bzw.  $f^{T,anis}$  definiert.

Der Strukturfaktor  $F_{hkl}$  lässt sich als Integral aller Streubeiträge der Volumeninkremente  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  der Elektronendichteverteilung  $\rho_{xyz}$  in der Elementarzelle darstellen:

$$F_{hkl} = \int_V \rho_{xyz} \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dx dy dz \quad (3.6)$$

$V$  = Volumen der Elementarzelle

Durch eine Fouriertransformation des Strukturfaktors  $F_{hkl}$  lässt sich dieser in die Einzelwellen zerlegen. Ausgehend von Gleichung 3.6 ergibt sich für die Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle, deren Maxima die Atompositionen bestimmen, folgender Ausdruck:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.7)$$

Bei Kenntnis eines Strukturmodells – dies beinhaltet die Angabe der richtigen Raumgruppe und die ungefähre chemische Zusammensetzung der Elementarzelle – können die Positionen zumindest der schweren Atome mit Patterson- oder Direktmethoden lokalisiert werden. In dieser Arbeit ließen sich so in den meisten Fällen die Zink-, Aluminium- und Phosphoratome sowie die Metallkationen der eingelagerten Metallkomplexe direkt bestimmen. Für die bereits bestimmten Atompositionen kann ein Strukturfaktor  $F_{ber}$ , der eine Überlagerung der Einzelwellen dieser bekannten Atompositionen darstellt, gemäß Gleichung 3.2 berechnet werden.

Weitere, in der Kristallstruktur noch nicht lokalisierte Atompositionen können mit Differenz-Fouriersynthesen bestimmt werden. Hier werden die  $F_{ber}$ -Werte von den experimentell bestimmten  $F_{gem}$ -Werten abgezogen, aus der Differenz lassen sich zusätzliche Elektronendichtemaxima ablesen, die dann wiederum geeigneten Atompositionen zugeordnet werden können.

### 3 Experimenteller Teil

---

Sobald alle relevanten Atompositionen in der Kristallstruktur bestimmt worden sind, kann eine Strukturverfeinerung durchgeführt werden, um z.B. die thermischen Auslenkungsparameter der Atompositionen festzulegen. Hier verwendet man überwiegend die „least-square“-Methode. Das Prinzip besteht darin, den Fehler, der sich durch die Unterschiede des berechneten Modells der Kristallstruktur von den tatsächlichen Verhältnissen ergibt, zu minimieren. Dazu wird die Differenz der  $F_{\text{gem}}$ -Werte von den  $F_{\text{ber}}$ -Werten durch Anpassen der Atomparameter – die Ortskoordinaten sowie die Temperaturfaktoren – bis auf ein Minimum reduziert.

Die Güte der Strukturanalyse hängt von den Abweichungen zwischen berechneten und beobachtbaren Strukturfaktoren ab. Dies wird durch die Angabe des  $R_1$ -Wertes angegeben, welcher der prozentualen Abweichung der  $F_{\text{gem}}$ -Werte von den  $F_{\text{ber}}$ -Werten entspricht:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{\text{gem}}| - |F_{\text{ber}}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{\text{gem}}|} \quad (3.8)$$

Mit dem  $wR_2$ -Wert wird die Gewichtung durch die durchgeführte Verfeinerung berücksichtigt, hier geht die so genannte Wichtungsfunktion  $w$  in die Gleichung ein:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{\text{gem}}^2 - F_{\text{ber}}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{\text{gem}}^2)^2}} \quad (3.9)$$

Eine Schwierigkeit der Röntgen-Strukturanalyse besteht darin, dass die Lokalisierung von leichten Atomsorten nicht immer gelingt, da der Beitrag eines Atoms zu einer gemessenen Intensität stark von der Anzahl seiner Elektronen abhängt. Dies wird vor allem zum Problem, wenn Wasserstoffatome in der Nachbarschaft von deutlich schwereren Atomen bestimmt werden sollen. Hier wird die Amplitude der gebeugten Welle von jener der benachbarten Atome überlagert.

In dieser Arbeit liegen Wasserstoffatome zum einen in den Metallkomplexen vor und sind direkt an Kohlenstoff- oder Stickstoffatome gebunden. Sofern sie nicht aus der Differenz-Fouriersynthese hervorgehen, können die Lagen geometrisch sinnvoll an die benachbarten Atompositionen heran-

gerechnet werden und mit diesen zusammen verfeinert werden. Für die hier behandelten Verbindungen wurde so verfahren, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppen und der sekundären Aminogruppen geometrisch sinnvoll an die benachbarten Atompositionen herangerechnet wurden, während die primären Aminogruppen, die unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen der Hydrothermalsynthesen unterschiedlich stark protoniert vorliegen sollten, detaillierter betrachtet wurden. Es wurde überprüft, ob in einem geeigneten Abstand der jeweiligen Stickstoffatome Sauerstoffatome des Wirtgerüsts und der Kristallwassermoleküle oder – wie sich beim UH-9 gezeigt hat – Aminogruppen von benachbarten Komplexkationen vorliegen, die als potentielle Protonenakzeptoren fungieren können. Sofern dies der Fall war, konnte auf die Anzahl der Wasserstoffatome in der betrachteten Aminogruppe geschlossen werden. Entweder wurden diese an die benachbarten Stickstoffatome herangerechnet oder es wurde lediglich der N...O-Abstand für Beschreibungen der Kristallstruktur betrachtet. In einigen wenigen Fällen gelang es allerdings auch, die Wasserstoffatome aus der Differenz-Fouriersynthese zu ermitteln.

Um die Anwesenheit von Hydroxygruppen im Metallphosphatgerüst zu bestimmen, die ausschließlich an Phosphoratome gebunden sind, wurden in den meisten Fällen Betrachtungen der Bindungslängen zwischen terminalen Sauerstoffatomen und den benachbarten Phosphoratomen durchgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, dass in  $\text{P-O}^-$ -Gruppen der Abstand deutlich geringer ist als in  $\text{P-OH}$ -Einheiten, da hier vom Sauerstoffatom nur eine Bindung zu einem benachbarten Atom eingegangen wird. Außerdem liegen in  $\text{P-O}^-$ -Gruppen durch mesomere Grenzformeln  $p_\pi-d_\pi$ -Bindungsanteile vor, die sich durch kürzere Abstände äußern. Im ersten Fall sind Werte unter 1.52 Å zu erwarten, während für letztere ein Abstand über 1.58 Å üblich ist. Aus den aus der Strukturanalyse gefundenen Bindungslängen kann demnach zunächst abgeschätzt werden, ob eine Protonierung eines terminalen Sauerstoffatoms wahrscheinlich ist. Im zweiten Schritt muss in einem geeigneten Abstand ein Protonenakzeptor lokalisiert werden. In dieser Arbeit handelte es sich dabei ausschließlich um Sauerstoffatome. Eine Abschätzung, ob diese im konkreten Fall als Protonenakzeptoren fungieren könnten, wurde anhand der Abstände zwischen den beiden Sauerstoffatomen durchgeführt. Für O...O-Abstände von ca. 2.6 Å kann davon ausgegangen werden, dass die Atome

über eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden sind. Im Fall von Sauerstoffatomen, die in Kristallwassermolekülen vorliegen, kann dieser Abstand auch deutlich größer werden, hier sind Werte bis zu 3.2 Å nicht ungewöhnlich. Wurde letztendlich ein entsprechender Protonenakzeptor gefunden, kann davon ausgegangen werden, dass eine Protonierung an dem terminalen Sauerstoffatom vorliegt. Die Bindungsverhältnisse wurden in dieser Arbeit zusätzlich durch eine Berechnung der Bond-valence-Werte überprüft, mit denen die Valenz der betrachteten Atome bestimmt werden kann. Auf diese Methodik wird in Kapitel 2.7 konkreter eingegangen. Es soll hier aber dennoch erwähnt werden, dass im Falle der Sauerstoffatome erst dann vernünftige Bond-valence-Werte resultieren, wenn nicht nur die Bindungen zu den direkt benachbarten Phosphoratomen betrachtet werden, sondern zusätzlich auch die potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Protonendonoren und -akzeptoren.

Durch Kombination aus Strukturanalyse und Überprüfung mit Hilfe der Bond-valence-Methode konnten die in dieser Arbeit behandelten Kristallstrukturen zufrieden stellend bestimmt werden.

Für die röntgenographische Vermessung von Einkristallen geeigneter Qualität stand ein IPDS-Diffraktometer mit Bildplatte (Image Plate Detector System) der Firma STOE zur Verfügung. Die Einkristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop hinsichtlich ihrer Reinheit ausgewählt und mit Schliff fett auf einer Glaskapillare befestigt, die auf einem Goniometerkopf befestigt wurde. Das Diffraktometer wurde mit  $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ) betrieben, die Betriebsspannung betrug 50 kV, die Stromstärke wurde je nach Güte der Kristalle auf Werte zwischen 20 mA und 30 mA eingestellt. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Datenreduktion erfolgten mit der Gerätesoftware. Zur Strukturbestimmung der jeweiligen Verbindungen wurden die Softwareprogramme SHELXS-97<sup>[I]</sup> und SHELXL-97<sup>[II]</sup> verwendet, die Bestandteile der Softwarepakete WINGX<sup>[III]</sup> und OSCAIL<sup>[IV]</sup> sind. Zur Visualisierung der berechneten Strukturen wurde das Programm Diamond<sup>[V]</sup> benutzt. In den Abbildungen in dieser Arbeit werden die Wasserstoffatome der Methylengruppen im Allgemeinen nicht dargestellt, um die Übersichtlichkeit der Abbildungen zu gewährleisten.

### 3.1.1.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie eignet sich zur Bestimmung der Phasenreinheit der dargestellten Metallophosphate, indem das gemessene Diffraktogramm mit dem aus den Einkristalldaten berechneten verglichen wird. Im Pulverdiffraktogramm auftretende, zusätzliche Reflexe weisen auf Verunreinigungen des Produkts hin und können u. a. mit Hilfe von Literaturdiffraktogrammen identifiziert werden. Amorphe Verbindungen können mit der Pulverdiffraktometrie nicht erkannt werden, da bei ihnen die notwendige Fernordnung in der Struktur nicht vorhanden ist.

Die Messungen wurden an zwei Geräten der Firma STOE durchgeführt. Einerseits wurde ein Gerät des Typs StadiP mit Ge-[111]-Monochromator in Transmission mit PSD (Positional Sensitive Detector) und  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Für cobalthaltige, stark streuende Proben wurde ein Diffraktometer in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie in Reflexion mit Szintillationszählrohr, Graphit-[002]-Sekundärmonochromator und energiedispersivem Zähler betrieben. Es wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung verwendet. Die Steuerung der Geräte erfolgte mit der systemeigenen Software.<sup>[VI]</sup> Diese wurde auch zur Bearbeitung der gemessenen Diffraktogramme benutzt.

Mit Hilfe der Software<sup>[VI]</sup> wurden außerdem Röntgen-Diffraktogramme von den Strukturen berechnet, die in dieser Arbeit mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt wurden. Als Datengrundlage dienten dabei die entsprechenden *instruction files* der Strukturanalyse, die die Atompositionen der Elementarzelle beinhalten. Für die Darstellung der berechneten Diffraktogramme wurde eine Pearsonverteilung um die Reflexlagen (Pearson-Exponent 2) und eine Halbwertsbreite der Reflexe mit  $0.1^\circ 2\theta$  vorgegeben.

### 3.1.2 Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie wurden die Proben auf ihre thermische Stabilität hin untersucht. Außerdem bot sich hier die Möglichkeit, aus dem Verlauf der Zersetzung Temperaturbereiche zu identifizieren, in denen kein weiterer Zerfall beobachtet werden kann. Diese Bereiche können daher auf metastabile Phasen hinweisen und sich für weitere Untersuchungen anhand von Röntgen-Diffraktometrie, Infrarot- und UV-vis-Spektroskopie eignen.

Die Messungen wurden an einem Gerät des Typs Simultaneous Thermal

Analyser 429 der Firma Netzsch durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 °C/min in einem Temperaturintervall von ca. 20 °C bis 1000 °C erhitzt. Als Spülgas wurde Luft verwendet. Eine Auswertung der Kurven erfolgte mit der Gerätesoftware Proteus Thermal Analysis.

#### 3.1.3 UV-vis-Spektroskopie

Trifft Licht mit einer geeigneten Frequenz auf eine Substanz, so können in dieser Valenzelektronen angeregt werden und in einen energetisch höheren Zustand übergehen. Die dazu nötige Energie wird absorbiert und dem Spektrum des Lichts entzogen. Die Lage der Absorptionsbanden hängt von den energetischen Niveaus der anzuregenden Elektronen und damit u. a. von den Bindungsverhältnissen in der betroffenen Verbindung ab. Daher ist die UV-vis-Spektroskopie ein geeignetes Mittel, um Informationen über die elektronische Struktur von Substanzen und mögliche Bindungsverhältnisse in der Verbindung zu erhalten.

In dieser Arbeit wurde die UV-vis-Spektroskopie eingesetzt, um die Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkungen in den Metallophosphaten zu überprüfen. Die eingesetzten Metallkomplexe besitzen *d*-Orbitale, deren Energieniveaus zum einen von den Liganden abhängen, die das Metallkation koordinieren. Darüber hinaus werden Unterschiede in den Bandenlagen der *d-d*-Übergänge der Metallkationen durch verschiedene Umgebungen des SDAs, gewissermaßen in dessen „zweiter Koordinationssphäre“, bewirkt, die letztendlich zu veränderten Aufspaltungen der Orbitale führen. Als Referenzmaterialien wurden die reinen Chloride der eingesetzten *Sarcophagin*-Komplexe verwendet.

Die kristallinen Proben wurden in diffuser Reflexion gemessen. Dabei wird der einfallende Strahl an der Probe teilweise reflektiert, teilweise erfolgen im Innern der Probe Mehrfachreflexionen oder Beugungen und Brechungen des Strahls. Die dadurch von der Probe ausgehende diffus reflektierte Strahlung muss zum Detektor hin gebündelt werden. Dies geschieht durch einen so genannten „Praying-mantis“-Aufsatz. Dieser besitzt eine Hohlspiegelkonstruktion, die die diffuse Strahlung auf den Detektor konzentriert. Damit wird gewährleistet, dass die reflektierte Strahlung eine genügend große Intensität aufweist.

Die Intensität der diffus reflektierten Strahlung hängt nicht mehr alleine

von der Absorption an der Probe ab, sondern auch von den erwähnten Streuprozessen. Nach der Theorie von *Kubelka* und *Munk*<sup>[117]</sup> ist sie dem Quotienten aus Absorptionskoeffizient  $K$  und Streukoeffizienten  $S$  proportional und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2R_\lambda}$$

$F(R)$  = Ordinate des Spektrums (3.10)

$R_\lambda$  = Reflektivität bei der Wellenlänge  $\lambda$

Da der Streukoeffizient in den meisten Fällen unabhängig von der Wellenlänge ist, wird  $F(R)$  dann direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten.

Für die Aufnahmen des Hintergrunds wurde  $\text{BaSO}_4$  verwendet, seine Reflektivität wird gleich 1 gesetzt. Das Reflexionsvermögen der in dieser Arbeit synthetisierten Proben war genügend schwach, so dass sie ohne weitere Behandlung gemessen werden konnten. Die einzige Ausnahme bildeten die auf 500 °C erhitzten Proben des UH-6 und UH-11, die als schwarze Pulver vorlagen und zunächst mit  $\text{BaSO}_4$  vermengt wurden, um das Reflexionsvermögen zu reduzieren. Als Messgerät diente das CARY 5 E der Firma Bruker, der Messbereich wurde von 300 nm bis 800 nm gewählt, die Schrittweite lag bei Werten von 0.5 nm bis 1.0 nm, während die Lesegeschwindigkeiten zwischen 200 nm/s und 600 nm/s eingestellt wurden.

### 3.1.4 Infrarot-Spektroskopie

Durch elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich werden Moleküle und Festkörper zu Schwingungen oder Rotationen angeregt. Die Resonanzenergie, die zur Anregung aufgenommen werden muss, hängt sowohl von der Bindungsstärke zwischen den Atomen als auch deren Massen ab: Je stärker die Bindungen sind, umso höher muss die Frequenz der absorbierten Strahlung sein. Außerdem müssen die Schwingungen unter Änderung des Dipolmoments des Moleküls erfolgen, um mit der IR-Spektroskopie nachgewiesen werden zu können. Die Schwingungen dürfen also nicht symmetrisch zu einem Symmetrieelement ablaufen.

Besonders die Absorptionen funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen erfolgen charakteristisch in weitgehend definierten Frequenz-

bereichen, so dass sich die Infrarot-Spektroskopie gerade für diese Substanzklasse als standardmäßiges Analyseverfahren etabliert hat. Während funktionelle Gruppen üblicherweise in einem Bereich oberhalb von ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  zu Schwingungen und Rotationen angeregt werden, liegt unterhalb von ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  der so genannte „fingerprint“-Bereich. Hier wird eine Vielzahl von Anregungen innerhalb des Moleküls beobachtet, so dass sich ein für das Molekül charakteristisches Bild ergibt. Auch Gerüstschwingungen in anorganischen Festkörpern wie Phosphaten oder Silicaten erfolgen in diesem Bereich.

In dieser Arbeit kann die infrarotspektroskopische Untersuchung der Metallophosphate genutzt werden, um das Ausmaß der Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu untersuchen. Diese äußern sich u. a. in der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen des SDAs und Gerüst-sauerstoffatomen. Je stärker diese sind, umso schwächer sind die N–H-Bindungen. Dies sollte z. B. zu einer Rotverschiebung der N–H-Valenzschwingungen führen. Auch andere charakteristische Banden des Komplexkations und des anorganischen Gerüsts lassen sich so interpretieren.

Die Messungen wurden in festem Zustand durchgeführt. Zur Bestimmung des Spektrenhintergrunds wurde ein reiner Kaliumbromid-Pressling gemessen. Die Proben der Metallophosphate wurden mit Kaliumbromid vermengt und ebenfalls in Form von Presslingen gemessen. Zusätzlich wurden Spektren der Komplexchloride als Referenzen angefertigt. Die Messungen erfolgten in Transmission an dem FT-IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker. Der Messbereich wurde von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  und das Auflösungsvermögen auf  $1\text{ cm}^{-1}$  eingestellt. Die Dauer einer FT-IR-Messung lag bei 64 s.

#### 3.1.5 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können die kristallinen Proben der synthetisierten Metallophosphate näher auf ihre Morphologie und Kristallinität untersucht werden. Parallel dazu sind EDX-Messungen möglich, mit denen die elementaren Zusammensetzungen der Proben überprüft werden können. Hiermit konnte bei denjenigen Verbindungen, in denen gemischt-besetzte Atomlagen vorliegen, Erkenntnisse über den Besetzungsgrad gewonnen werden.



Für die Aufnahmen der Probenoberflächen wurde das Gerät Philips 30 XL benutzt. Die Proben wurden auf Aluminiumträgern mit selbstklebenden Kohlenstoff-pads positioniert und mit einer Goldschicht bedampft, um die Leitfähigkeit der Proben zu erhöhen. Die Beschleunigungsspannung wurde auf 10-25 kV eingestellt. Um die elementare Zusammensetzung der Proben zu untersuchen, wurde das Gerät EDAM III der Firma EDAX verwendet. Für die Emission von kernnahen Elektronen aus *K*- und *L*-Schalen der cobalt-haltigen Proben musste die Beschleunigungsspannung auf 25 kV eingestellt werden.

### 3.1.6 Messungen des optischen Drehwertes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuch unternommen, das chirale Zincophosphat UH-6 in Form nur eines Enantiomers zu synthetisieren. Dazu wurde lediglich das  $\Delta$ -Isomer des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexes als SDA eingesetzt. Um die optische Reinheit des Metallophosphats zu bestimmen, wurde der Enantiomerenüberschuss des Komplexes im UH-6 bestimmt, wie es in Kapitel 3.4.3 näher beschrieben ist. Zur Messung des optischen Drehwerts des Komplexes wurde das Polarimeter 341 der Firma Perkin Elmer verwendet. Es wurde eine Lösung mit genau bestimmter Konzentration angesetzt. Diese wurde in eine Messkammer mit 1 dm Länge gefüllt und Licht mit der Wellenlänge 589 nm durch die Probenkammer gestrahlt. Die Änderung des Drehwinkels wurde hinter der Kammer gemessen. Die Mess-temperatur betrug 20 °C.

### 3.1.7 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die synthetisierten Metallkomplexe auf ihre Reinheit zu überprüfen. Die Messungen erfolgten an dem AvanceNMR-Spektrometer der Firma Bruker. Es wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der gelösten Verbindungen aufgenommen. Dazu wurden die Komplexsalze in  $\text{D}_2\text{O}$  gelöst und bei einer Frequenz von 400 MHz gemessen. Als Standard diente das Natriumsalz der 3-(Trimethylsilyl)-Propionsäure- $\text{d}_4$  (TSP- $\text{d}_4$ ). Hier ist zu erwähnen, dass die Spektren der Verbindungen teilweise vom pH-Wert der Lösungen bzw. von den Konzentrationen der sauren Salze abhängen, so dass die Spektren nur eine qualitative Charakterisierung erlauben.

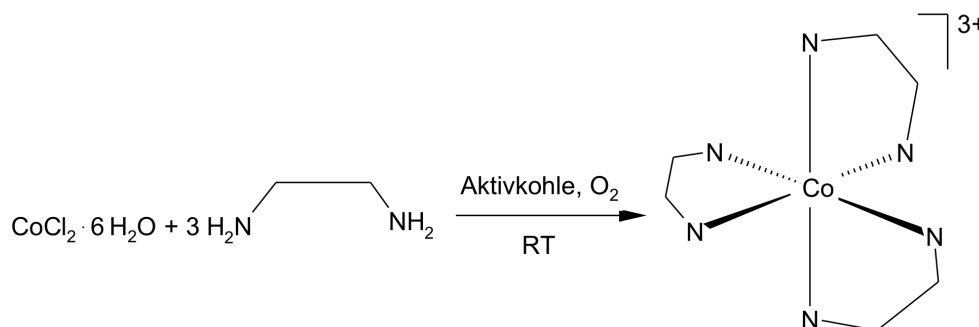
#### 3.2 Verwendete Chemikalien

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (purum)	Riedel-deHaën
Ethylendiamin ( $\geq 98 \%$ )	Fluka
$\text{CH}_3\text{NO}_2$ ( $> 97 \%$ )	Fluka
$\text{CH}_2\text{O}$ -Lösung, $36 \%$ (purum)	Fluka
DOWEX 50X2–Kationentauscher	ACROS
DOWEX 1X8–Anionentauscher	ACROS
Acetonitril ( $99.5 \%$ )	SIGMA-ALDRICH
$\text{ZnCl}_2$ (reinst)	Riedel-deHaën
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (p. A.)	Riedel-deHaën
(+)-Weinsäure (p. A.)	Merck
Aluminiumisopropylat ( $98+ \%$ )	ALDRICH
Cab-O-Sil <sup>®</sup>	Fluka
Flusssäure, $48 \%$ (p. A.)	Riedel-deHaën
$\text{GeO}_2$ (puriss.)	Fluka
Tetraethoxysilan (TEOS) ( $\geq 98 \%$ )	Fluka

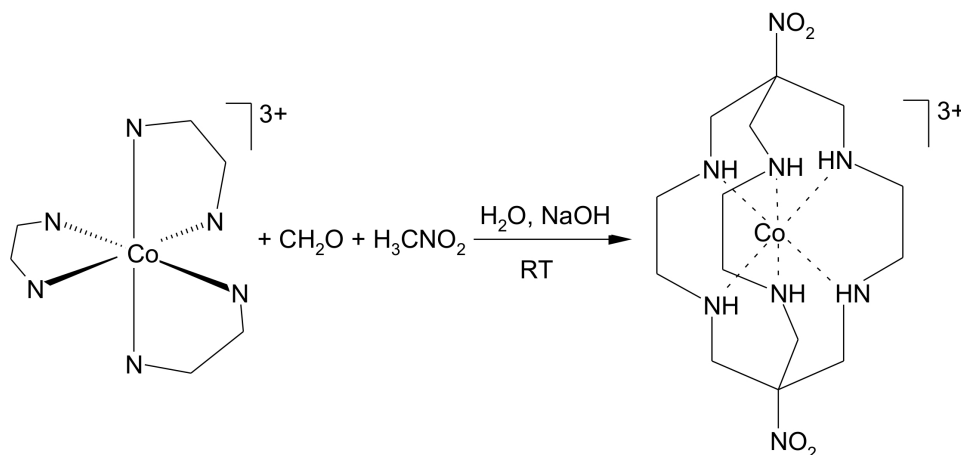
Alle weiteren, hier nicht aufgelisteten Chemikalien waren im Institut vorhanden und lagen in technischer Qualität vor.

### 3.3 Synthesen der strukturdirigierenden Agentien

#### 3.3.1 Darstellung von $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



Die Synthese erfolgt angelehnt an die Versuchsvorschrift von *Werner*.<sup>[96]</sup> Dabei werden in einem Rundhalskolben 330 mL (4.94 mol) Ethylendiamin in 650 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt. Unter ständigem Rühren und Kühlung in einem Eis/ $\text{NaCl}$ -Bad werden anschließend 125 mL konz. Salzsäure zu der Lösung gegeben. Sobald die dabei eintretende Erwärmung abgeklungen ist, wird eine Lösung aus 300 g (1.26 mol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 630 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben und die Reaktionslösung mit 50 g Aktivkohle versetzt. Im nächsten Schritt wird für mindestens 8 h Luftsauerstoff durch die Lösung geleitet. Dabei ändert sich deren Farbe von tieforange zu violett. Die durch die Reaktion ins Alkalische umgeschlagene Lösung wird anschließend mit Salzsäure neutralisiert, für 15 min auf 85 °C erhitzt und schließlich zur Abtrennung der Aktivkohle filtriert. Am Rotationsverdampfer wird das Filtrat bei 70 °C auf ca. ein Viertel des ursprünglichen Volumens reduziert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach längerem Stehen ausfallende orange-rote Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt hierbei um die 270 g  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (0.68 mol; 54 % bezogen auf das Edukt  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Eine weitere Fraktion kann durch weiteres Einengen der Mutterlauge erhalten werden.

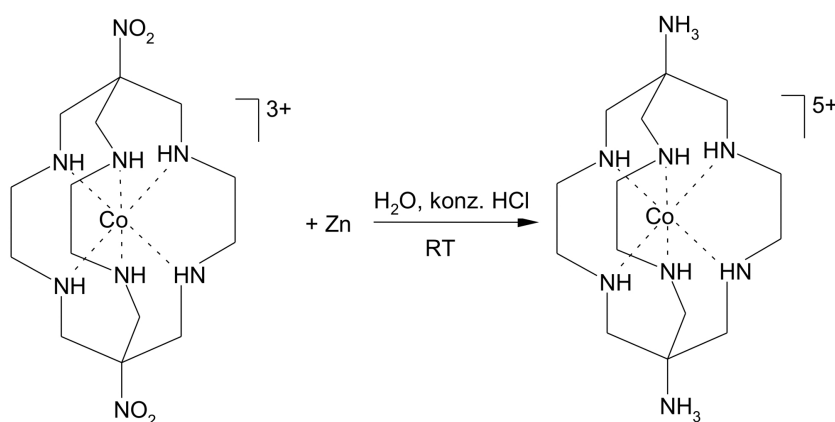
3.3.2 Darstellung von  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Nach dem Syntheseweg von *Sargeson et al.*<sup>[105]</sup> werden in einer Lösung aus 50 mL (0.94 mol)  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 200 mL (2.69 mol) wässriger Formaldehydlösung (37 Gew.-%) und 260 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  91.5 g (0.23 mol)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  gelöst. Die rotorangefarbene Lösung wird mit Hilfe eines Eisbades auf 5 °C gekühlt. Parallel dazu werden 36.6 g (0.92 mmol) NaOH in 230 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und ebenso auf 5 °C gekühlt. Unter intensivem Rühren und fortgesetzter Kühlung wird nun die Natronlauge zur Reaktionslösung gegeben. Es findet ein sofortiger Farbwechsel ins Violette statt, außerdem erwärmt sich die Lösung auf ca. 40 °C. Nachdem keine weitere Erwärmung mehr beobachtet werden kann, wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Als nächstes wird die Reaktion durch Zugabe von 310 mL konz. Salzsäure abgebrochen, wobei aus der nun dunkelorange-farbenen Lösung nach ca. 30 min ein orangefarbenes Pulver ausfällt, das abfiltriert und mit wenig Ethanol gewaschen wird. Durch Umkristallisation in heißem dest.  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man rotviolette Nadeln von  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Ausbeute beträgt 83.35 g (0.15 mmol; 66 % bezogen auf das Edukt  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

Zur Reaktionsführung ist hier zu erwähnen, dass ein genügend großer Ansatz gewählt werden muss, da ansonsten die frei werdende Reaktionswärme zu gering ist, um die Reaktion am Laufen zu halten.

$^1\text{H-NMR}$ : 2.92, 3.51 (AA' doppeltes Dublett,  $\text{CH}_2$  (Überkappung), 12H,  $^2J = 9.16 \text{ Hz}$ ); 3.33, 3.86 (AA'BB',  $\text{CH}_2$  (en), 12H,  $^2J = 13.92 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 1.79 \text{ Hz}$ )

### 3.3.3 Darstellung von $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$



Durch Reduktion des  $[\text{Co}(\text{diNOSar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird das  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt.<sup>[98]</sup> Dazu werden 30.0 g (54.4 mmol)  $[\text{Co}(\text{diNOSar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 1.4 L sauerstofffreiem dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Anschließend wird durch die rotbraune Lösung 2 h lang Stickstoff geleitet. Danach werden unter einem Stickstoffstrom und starkem Rühren 31.5 g (481.8 mmol) Zinkpulver zu der Lösung gegeben, die sich dabei grün färbt. Anschließend werden – weiterhin unter Stickstoffatmosphäre – langsam 140 mL konz. Salzsäure zu der Reaktionsmischung getropft, wobei eine leichte Erwärmung stattfindet. Während der Zugabe hellt sich die Reaktionsmischung nach und nach auf, da das fein verteilte Zinkpulver gelöst wird. Parallel dazu kann eine  $\text{H}_2$ -Gasentwicklung beobachtet werden. Da die Lösung noch etwas Zinkpulver enthalten kann, wird über eine Porzellannutsche filtriert und das Filtrat anschließend mit 35 mL (342.7 mmol)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30 Gew.-%) versetzt. Es setzt ein erneuter Farbwechsel der Lösung ins Rotbraune ein. Nun wird für 30 min unter ständigem Rühren auf 60 °C erwärmt. Die Lösung wird auf eine mit DOWEX 50X2-Kationentauscher gefüllte Säule (40 cm Länge · 4 cm Durchmesser) aufgebracht. Es ist eine deutliche Verfärbung des Ionentauschers ins Orangefarbene zu beobachten, die sich von oben nach unten ausbreitet. So kann die Aufnahmekapazität des Ionentauschers verfolgt werden. Da sich dieser außerdem im Laufe der Beladung zusammenzieht, kann nach Bedarf unbeladener Ionentauscher von oben nachgefüllt werden. So ist man in der Lage, auch mit relativ geringen Volumina zu arbeiten und die anschließende Trennung der einzelnen Komponenten der Reaktionslösung möglichst effektiv zu erreichen.

Im nächsten Schritt wird die Säule mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gespült; danach werden

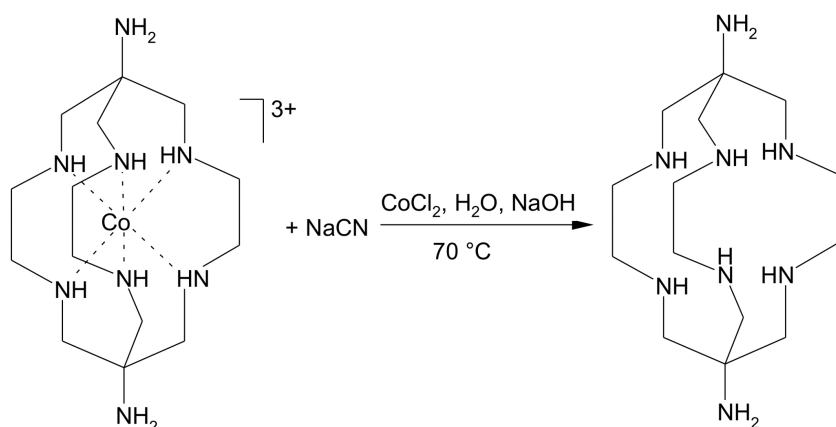
### 3 Experimenteller Teil

die in der Lösung vorhandenen  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen mit 2 M Salzsäure von der Säule entfernt, wobei zum Schluss bereits eine leichte Gelbfärbung des Eluats stattfindet, die auf das Vorhandensein des Cobaltkomplexes hindeutet. Der Cobaltkomplex wird mit 3 M Salzsäure vom Ionentauscher gewaschen. Die orangefarbene Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 70 °C auf ca. 500 mL eingengt, bis eine erste Kristallisation eintritt. Die orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert und mit wenig Ethanol gewaschen. Die Mutterlauge kann weiter eingengt werden und zur vollständigen Fällung des Komplexes mit Ethanol versetzt werden. Da der Kristallwassergehalt  $n$  des Produkts unterschiedlich ausfallen kann, wird die Ausbeute für das Komplexsalz mit  $n = 3$  angegeben, wie eine Einkristallstrukturanalyse ergeben hat.

Man erhält 22.13 g Produkt (36.5 mmol; 67 % bezogen auf das Edukt  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ :	2.72, 3.35 (AA'BB', $\text{CH}_2(\text{en})$ , 12H, $^2J = 13.86$ Hz, $^3J = 1.56$ Hz); 2.85, 3.45 (AA' doppeltes Dublett, $\text{CH}_2$ (Überkappung), 12H, $^2J = 8.92$ Hz)
IR (in $\text{cm}^{-1}$ ):	3040 (N–H); 2546 (N–H); 2066 (N–H); 2968 (C–H); 2872 (C–H)
UV-vis (in nm):	345, 472

#### 3.3.4 Darstellung von DiAMsar · $n \text{H}_2\text{O}$



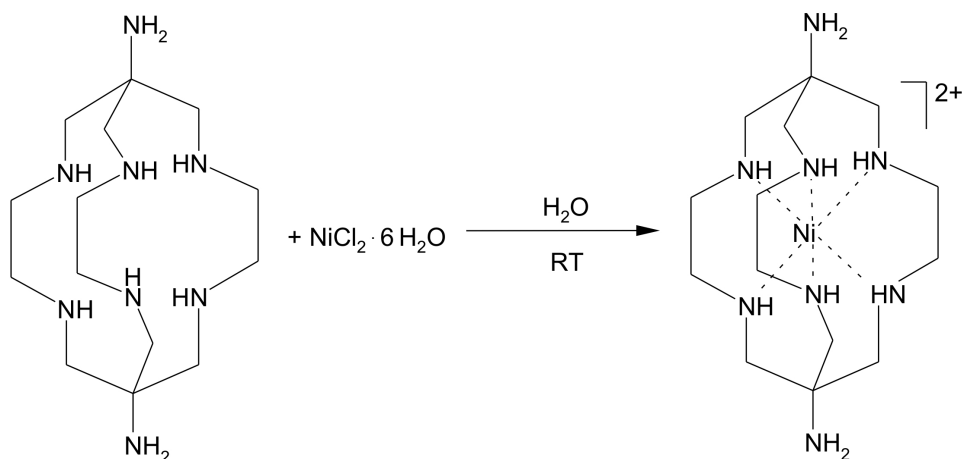
$\text{DiAMsar} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  wird ausgehend von  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt.<sup>[105]</sup> Dazu werden 7.002 g (11.5 mmol)  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 100 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 0.988 g (24.7 mmol)  $\text{NaOH}$  versetzt. Durch die rotbraune Lösung, deren pH-Wert bei ca. 9 liegt, wird für 2 h Stickstoff

geleitet, um gelösten Sauerstoff zu vertreiben. Unter Stickstoffatmosphäre werden nun 3.080 g (12.9 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in die Reaktionsmischung gegeben, gefolgt von 11.360 g (231.8 mmol) NaCN. Anschließend wird die Lösung unter Luftausschluss für 6 h bei 70 °C gerührt. Hierbei ist eine Aufhellung der Lösung ins Hellgelbe zu beobachten. Nach Abschluss der Reaktion wird die Lösung am Rotationsverdampfer bei 60 °C und anschließend im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Das  $\text{DiAMsar} \cdot n \text{H}_2\text{O}$  wird dann durch dreimaliges Ausschütteln mit jeweils 70 mL siedendem abs. Acetonitril isoliert.

Der Kristallwassergehalt kann variieren; in Strukturanalysen geeigneter Einkristalle konnte ein Wert von 5 ermittelt werden, der für die Ausbeutestimmung angenommen wurde. Beim Abkühlen fallen 2.360 g farblose nadelförmige Kristalle aus (5.8 mmol; 51 % Ausbeute bezogen auf  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Eine Aufreinigung des Produkts erfolgt durch Umkristallisation aus abs. Acetonitril.

$^1\text{H-NMR}$ : 2.68 (s,  $\text{CH}_2$  (en), 12H); 2.78 (s,  $\text{CH}_2$  (Überkappung), 12H)

### 3.3.5 Darstellung von $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



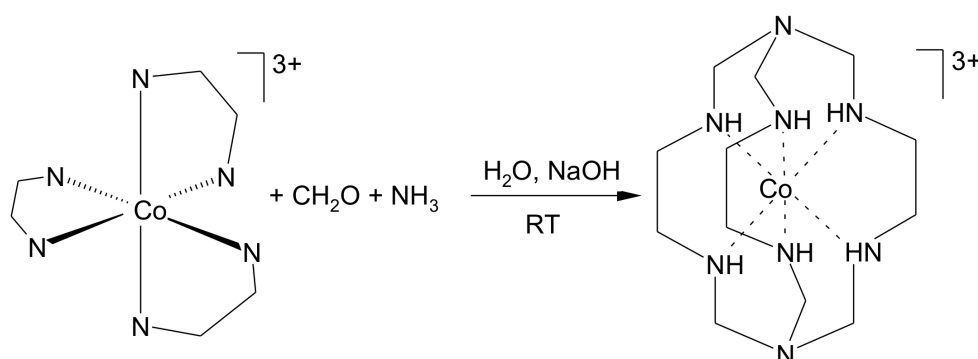
$[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird durch Komplexierung von  $\text{Ni}^{2+}$  mit dem DiAMsar-Liganden erhalten.<sup>[103]</sup> Zur Darstellung des  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden 0.480 g (2.0 mmol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 18.5 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die blass-grüne Lösung mit 0.665 g (1.8 mmol)  $\text{DiAMsar} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Dabei findet mit einiger Verzögerung ein Farbwechsel ins Pinkfarbene statt, der eine beginnende Komplexierung des  $\text{Ni}^{2+}$  anzeigt. Die Reaktionslösung wird für 10 min auf 80 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 0.75 mL konz. Salzsäure

### 3 Experimenteller Teil

versetzt. Laut Originalvorschrift soll die Zugabe von 55 mL Aceton die Kristallisation des Produkts bewirken. Dies konnte in den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet werden, so dass in einer Abwandlung der Originalvorschrift die Lösung am Rotationsverdampfer bei 50 °C auf ein Volumen von ungefähr 3 mL eingeeengt wird und anschließend unter Rühren mit Aceton versetzt wird, bis eine permanente Trübung der Lösung auftritt. Beim Stehenlassen der Lösung bilden sich nach kurzer Zeit zwei Phasen. Aus der unteren, tiefvioletten öligen Phase fällt nach einigen Tagen ein pinkfarbener Feststoff aus, der abfiltriert, mit etwas Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 0.655 g (1.2 mmol; 66 % bezogen auf das eingesetzte DiAMsar · 2 H<sub>2</sub>O).

IR (in cm<sup>-1</sup>):                    3208 (N–H); 3129 (N–H); 2614 (N–H);  
                                         2540 (N–H); 2097 (N–H); 2873 (C–H);  
                                         2815 (C–H)  
UV-vis (in nm):                330, 505

#### 3.3.6 Darstellung von [Co(sep)]Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O



Die Bildung des [Co(sep)]Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O erfolgt analog der Synthese des [Co(diNOSar)]Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.<sup>[99]</sup> Zu einer Suspension aus 12.5 g (169.2 mmol) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 60 mL dest. H<sub>2</sub>O werden 9.1 g (22.8 mmol) [Co(en)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O gegeben. Anschließend wird die Lösung unter Rühren tropfenweise mit 85 mL Ammoniaklösung (25 Gew.-%) und 300 mL wässriger Formaldehydlösung (36 Gew.-%) versetzt. Es ist darauf zu achten, dass die Zugabe beider Komponenten in ungefähr gleicher Zeit erfolgt. Nach beendeter Zugabe wird die alkalische Lösung für weitere 30 min gerührt und zur Abtrennung des nicht gelösten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> filtriert. Danach wird mit Perchlorsäure



(70 Gew.-%) ein pH-Wert von ungefähr 3 eingestellt. Dabei kann die Bildung eines Festkörpers beobachtet werden. Dieser wird durch Zugabe von dest.  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig gelöst, um anschließend das Produkt aufarbeiten zu können. Die Lösung wird nun über einen DOWEX 50X2-Kationentauscher geschickt, wobei in einigen Fällen das Eluat nach einiger Zeit eine schwache Pinkfärbung zeigt. Dies ist wahrscheinlich auf eine Zersetzung des  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kations während der Reaktion zurückzuführen, bei der dann der  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex entsteht. Zur Abtrennung weiterer Nebenprodukte werden 2.5 L 0.2 M Natriumcitrat-Lösung über die Säule geschickt.  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Li}^+$ -Kationen werden anschließend mit 1 M Salzsäure entfernt und  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  mit 3 M Salzsäure von der Säule gewaschen. Die orangefarbene Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 60 °C und abschließend im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Die Ausbeute beträgt 5.492 g (11.7 mmol; 51 % bezogen auf das eingesetzte  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H-NMR}$ : 2.75, 3.33 (AA' doppeltes Dublett,  $\text{CH}_2(\text{en})$ , 12H,  $^2J = 8.10$  Hz); 3.70, 4.28 (AA' doppeltes Dublett,  $\text{CH}_2$  (Überkappung), 12H,  $^2J = 13.56$  Hz)

### 3.3.7 Darstellung von $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{diAMsar})][\text{Sb}_2(\text{R,R-tart})_2]\text{Cl} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

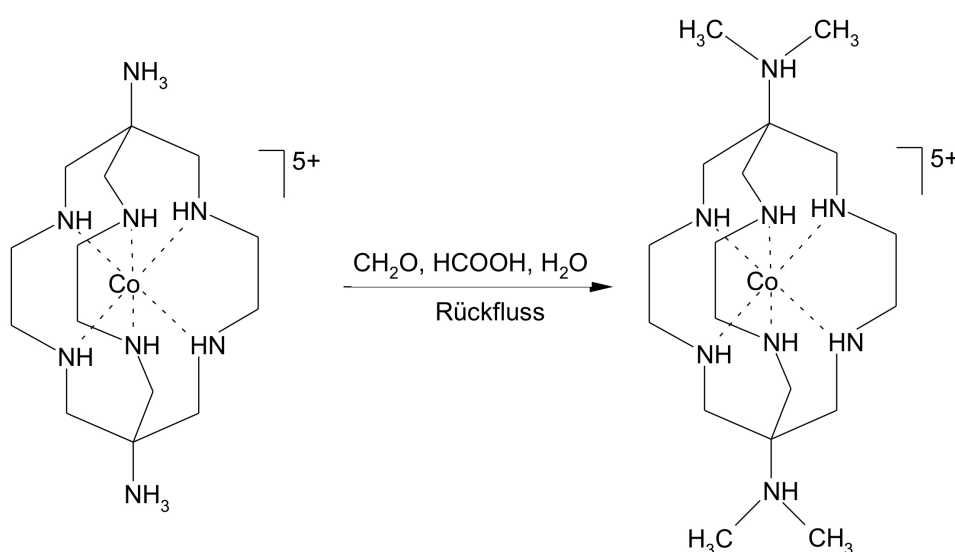
Die Trennung der beiden Enantiomere des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  erfolgt über die Fällung des  $\Delta$ -Konformers als Antimonyltartrat.<sup>[118]</sup> Hierfür werden 0.84 g (1.52 mmol) des racemischen Komplexchlorids in 250 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Daneben wird eine Lösung aus 0.50 g (0.75 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{R,R-tart})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 50 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  angesetzt und unter Rühren zu der Komplexsalzlösung gegeben. Eine anfängliche Trübung verschwindet nach erfolgter Homogenisierung. Nach 1 d findet eine erste Kristallisation statt, die nach 5 d abgeschlossen ist. Das Produkt, das in Form hellorangefarbener Kristalle von orthorhombischer Gestalt anfällt, wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.430 g (0.248 mmol; 34 % bezogen auf das  $\Delta$ -Enantiomer).

Zur Überführung in das leichter lösliche Chloridsalz wird das Antimonyltartrat in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und über einen DOWEX 50X2-Kationentauscher geschickt. Die Säule wird zur vollständigen Abtrennung der Antimonyltartratanionen mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gespült, anschließend der Komplex mit

### 3 Experimenteller Teil

3 M Salzsäure von der Säule gewaschen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 60 °C und anschließend im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Die optische Reinheit wird über die Messung des optischen Drehwerts des Salzes bei 589 nm gemessen, der mit dem bekannten Wert aus der Literatur verglichen wird. Hierbei muss außerdem der Kristallwassergehalt des Komplexsalzes berücksichtigt werden, der über eine thermogravimetrische Messung bestimmt wird.

#### 3.3.8 Darstellung von $[\text{Co}\{(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]\text{Cl}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$



Die Synthese erfolgt nach *Bernhardt et al.*<sup>[102]</sup> Es werden 6.245 g (10.293 mmol)  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in 61 mL Ameisensäure (98 Gew.-%) und 74 mL Formaldehydlösung (37 Gew.-%) gelöst und für 48 h bei ca. 100 °C refluxiert. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und mit wenig 1 M Salzsäure wiederum in Lösung gebracht. Eine Fällung des orangefarbenen Produkts wird durch die langsame Zugabe von Ethanol erzielt. Das Produkt wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch weitere Zugabe von Ethanol zum Filtrat kann eine zweite Fraktion des Produkts erhalten werden. Die Ausbeute beträgt 6.501 g (9.302 mmol; 90 % bezogen auf das eingesetzte  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

$^1\text{H}$ -NMR: 3.21, 3.76 (AA' doppeltes Dublett,  $\text{CH}_2$  (Überkappung), 12H,  $^2J = 9.48 \text{ Hz}$ ); 3.10, 3.50 (AA' doppeltes Dublett,  $\text{CH}_2$  (en), 12H,  $^2J = 13.30 \text{ Hz}$ ), 2.91 (s,  $\text{CH}_3$ , 12H)

### 3.4 Hydrothermalsynthesen der Metallophosphate

#### 3.4.1 Arbeitshinweise für die Synthesen der Metallophosphate

Die Synthesen der einzelnen Metallophosphate erfordern teilweise spezielle Lösungsansätze. So führten z.B. Versuche, Zincophosphate mit  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  als SDA darzustellen, nicht zu gewünschten Produkten, was zunächst auf den sauren Charakter des Komplexsalzes zurückgeführt wurde, so dass der pH-Wert des Synthesegels für Kristallisationsprozesse zu niedrig erschien. Anstrengungen, diesen Faktor durch nachträgliche Erhöhung des pH-Wertes des Synthesegels auszugleichen (z.B. durch Zugabe von Natronlauge), schlugen fehl. Erst die Überführung des Salzes in seine basische Form mittels Anionentausch des Chlorids gegen Hydroxidationen führte zu entsprechenden mikroporösen Verbindungen. Interessanterweise lagen bei den so durchgeführten Synthesen die pH-Werte ungefähr im gleichen Bereich wie bei den oben beschriebenen, nachträglich mit Natronlauge versetzten Synthesegelen. Auf dieses besondere Verhalten des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$  und mögliche Ursachen wird in Kapitel 5.1 eingegangen.

Um das Chlorid in die Hydroxidform zu überführen, wurde die jeweilige Menge des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in wenig dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und über einen DOWEX 1X8-Anionentauscher geleitet. Das Eluat wurde anschließend am Rotationsverdampfer bei ca. 50 °C bis fast zur Trockene eingeeengt und nach dem Abkühlen sehr schnell auf die benötigte Konzentration verdünnt, um mögliche Zersetzungsreaktionen unter den stark basischen Bedingungen zu unterdrücken. Soweit es nicht ausdrücklich im jeweiligen Kapitel erwähnt wird, wurden alle Reaktionsmischungen auf diese Weise angesetzt, indem zunächst eine basische Lösung des Komplexes mit einer bestimmten Konzentration hergestellt wurde. Die sich daran anschließenden Schritte sind in den jeweiligen Kapiteln näher beschrieben. Sofern im jeweiligen Kapitel nicht näher darauf hingewiesen wird, wurden die Ansätze mit dem Racemat der jeweiligen Komplexsalze durchgeführt, da auf diese Weise prinzipiell sowohl zentrische als auch azentrische zeotype Strukturen zugänglich sind.

Die Ansätze wurden entweder im Schraubdeckelgläschen oder in Stahlautoklaven mit Tefloneinsätzen durchgeführt. Die Gläschen besaßen

### 3 Experimenteller Teil

---

Deckel mit Teflondichtungen, so dass ein Wasserverlust während der Reaktion ausgeschlossen werden konnte. Sie wurden für Ansätze bis 105 °C eingesetzt, wobei die Gläschen zunächst mit dem Synthesegel gefüllt und mit leicht zugeschraubtem Deckel bei 90 °C im Ofen gelagert wurden, um einen Druckausgleich zu gewährleisten. Nach ca. 30 min wurden die Gefäße fest verschlossen und der Ofen auf die eigentliche Reaktionstemperatur eingestellt. Reaktionen in Schraubdeckelgläschen haben den Vorteil, dass deren Verlauf direkt verfolgt werden kann, ohne dass das Gefäß abgekühlt und eine Probe entnommen werden muss, wie es bei Reaktionen in Stahlautoklaven der Fall ist. Wurden dennoch die Stahlautoklaven benutzt, so wurden diese mit dem Synthesegel gefüllt, sofort fest verschlossen und in den Ofen gestellt, der bereits die Reaktionstemperatur besaß.

Die Aufarbeitung der Produkte erfolgte, indem die während der Hydrothermalsynthesen entstandenen Feststoffe abfiltriert und mit heißem dest. H<sub>2</sub>O gewaschen wurden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass keine bei Raumtemperatur schwerlöslichen Komplexsalze wie Zincate oder Phosphate die weiteren Strukturuntersuchungen störten. Anschließend wurde noch mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Zusammensetzung der jeweiligen Ansätze ist in Tabelle 3.1 (S. 86) aufgelistet.

#### 3.4.2 Synthese des Zincophosphats UH-6

Für die Synthese wurden 2.310 g [Co(diAMHsar)]Cl<sub>5</sub> · 3 H<sub>2</sub>O in die basische Form überführt und eine Lösung mit einem Volumen von 6.6 mL angesetzt. Im nächsten Schritt erfolgte unter ständigem Rühren eine Zugabe von 0.564 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%), wobei sich ein pH-Wert von ca. 6 einstellte. Es konnte zum einen eine Verfärbung der violetten Lösung ins Orangefarbene beobachtet werden, was auf eine Protonierung des Komplexes zurückzuführen ist, andererseits fand mit einiger Verzögerung die Bildung eines orangefarbenen Feststoffes statt, bei dem es sich um das Komplexphosphat handeln könnte. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die Bildung dieses Zwischenprodukts den Bildungsprozess des UH-6 nicht behindert, so dass als nächstes 0.570 g ZnCl<sub>2</sub> zum Reaktionsgemisch gegeben wurden, verbunden mit einer weiteren Erniedrigung des pH-Wertes auf 4-5. Eine spontane Bildung einer weiteren Feststoffphase war die Folge,

bei der es sich um ausgeflocktes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  handeln könnte, oder auch schon um erste Kristallite des UH-6. Das Reaktionsgemisch lag nun als sehr zähflüssiges Synthesegel vor und musste mit einem Spatel homogenisiert werden. Danach wurde das Gel mit 3.4 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und wiederum gerührt, wobei die Viskosität etwas abnahm.

Das Synthesegel wurde in einem Schraubdeckelgläschen bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  für 3 d im Umluftofen gelagert. Der Füllstand betrug ca. 20 %. Hierbei war nach Erreichen der Reaktionstemperatur die Bildung eines Bodenkörpers und einer wässriger Phase zu beobachten. Nach der Reaktionszeit wurde das Gläschen aus dem Ofen genommen und der Inhalt abfiltriert. Die flüssige Phase behielt ihre Färbung bei und im Filter blieben orangefarbene, teilweise aufeinander gewachsene Nadeln zurück, die noch Spuren von Verunreinigungen eines weißen Pulvers enthielten. Zur Trennung vom Nebenprodukt boten sich nun verschiedene Möglichkeiten an: Eine Herangehensweise bestand darin, das Rohprodukt in einer verdünnten Salzsäurelösung (pH-Wert 1.6) aufzuschlämmen. Das weiße Pulver löste sich dabei im Vergleich zu den viel größeren orangefarbenen Kristallen relativ schnell auf, so dass eine anschließende Filtration zur Isolierung von reinem UH-6 führte. Außerdem konnte durch Aufschlämmen des Produktgemischs in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und Behandlung im Ultraschallbad eine Trennung erzielt werden, da die viel kleineren Kristallite des Nebenprodukts aufgewirbelt wurden, während das UH-6 weiterhin als Bodenkörper vorlag. Durch zügiges Dekantieren und Wiederholen der Prozedur konnte das weiße Pulver nach und nach abgetrennt werden.

### 3.4.3 Synthese von chiralem UH-6

Mit dem chiralen SDA  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  konnte das Zincophosphat UH-6 synthetisiert werden, dessen Struktur azentrisch aufgebaut ist. Dabei konnte der Komplex als Racemat eingesetzt werden, die Racematspaltung erfolgt bei der Kristallisation des UH-6. Um zu überprüfen, ob der Einsatz von enantiomerenreinem  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  zur Bildung nur eines Enantiomers des UH-6 führt oder ob der Komplex während der Synthese Racemisierungsprozessen unterliegt, die in der Folge den Enantiomerenüberschuss des UH-6 reduzieren, wurde die UH-6-Darstellung mit dem reinen  $\Delta$ -Isomer des Komplexes durchgeführt. Ansonsten wurde nach der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Prozedur verfahren.

### 3 Experimenteller Teil

---

Die Reaktion lieferte nach der Aufarbeitung und Trennung 0.288 g Produkt, welches für weitere Untersuchungen ausreichend war. Um die optische Reinheit der UH-6-Kristalle zu bestimmen, wurde der Enantiomerenüberschuss des Komplexes in diesem Produktgemisch ermittelt. Dazu wurde das Zincophosphat in etwas verdünnter 1 M Salzsäure gelöst und über einen DOWEX 50X2-Kationentauscher geleitet, der ebenfalls in 1 M Salzsäure gelagert war, um ein Ausfallen von Zinkphosphaten auf der Säule zu vermeiden. Anschließend wurden die Zinkkationen mit 1 M Salzsäure entfernt, wobei hiermit auch eine Abtrennung der Phosphatanionen gelang. Im nächsten Schritt wurde die Säule mit 3 M Salzsäure gewaschen und der Cobaltkomplex im Eluat aufgefangen. Dieses wurde am Rotationsverdampfer bei 50 °C bis zur Trockene eingeengt und das Komplexsalz im Hochvakuum weiter getrocknet.

Zur Bestimmung der optischen Reinheit wurden eine Probe des für die Zincophosphatsynthese eingesetzten  $\Delta$ -[Co(diAMHsar)]Cl<sub>5</sub> und eine Probe des aus dem UH-6 isolierten Cobaltkomplexes verwendet und Lösungen von 11 mg bzw. 21 mg in 1.4 mL dest. H<sub>2</sub>O angesetzt. Der optische Drehwert wurde bei einer Wellenlänge von 589 nm gemessen. Außerdem wurde der Kristallwassergehalt der Proben durch eine thermogravimetrische Messung bestimmt, um die genaue Zusammensetzung und damit die Molmasse des Salzes zu bestimmen.

#### 3.4.4 Synthese des Zincophosphats UH-8

Für die Synthese wurden zunächst 1.165 g [Co(sep)]Cl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O in die Hydroxidform überführt und eine wässrige Lösung von 5 mL angesetzt. Diese wurde unter Rühren mit 0.499 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) versetzt, wobei die Bildung eines fein verteilten Feststoffs beobachtet werden konnte. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um die Kristallisation des entsprechenden Komplexphosphats. Nach der Zugabe von 0.505 g ZnCl<sub>2</sub> fand ein weiteres Ausflocken statt, so dass die Homogenisierung sehr gründlich durchgeführt werden musste. Das Synthesegel, in dem sich ein pH-Wert von 4-5 eingestellt hatte, wurde nun in ein Schraubdeckelgläschen gefüllt (Füllstand ca. 30 %) und in einem Umluftofen bei 90 °C für 3 d gelagert. Bei der Reaktion ausgefallene Feststoffe wurden aufgearbeitet. Es handelte sich hierbei hauptsächlich um ein weißes Pulver, das als Hopeit identifiziert

werden konnte, dem wenige orangefarbene dünne Kristallplättchen des UH-8 beigemischt waren. Diese besaßen eine ausreichende Qualität für eine Strukturlösung mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie. Eine Trennung der Komponenten war nicht erfolgreich, da die orangefarbenen Kristallite zum einen sehr zerbrechlich waren und außerdem stark mit dem pulverigen Hopeit verbacken waren. Daher wurde auf ergänzende Messungen durch UV-vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie verzichtet.

### 3.4.5 Synthese des Zincoalumophosphats UH-9

Das Zincoalumophosphat UH-9 konnte bislang nur in einem Versuch dargestellt werden, zur Reproduktion durchgeführte Ansätze waren nicht erfolgreich.

Das Synthesegel wurde nach einer Abwandlung des UH-6-Versuchs angesetzt. Dazu wurden 1.155 g  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in die basische Form überführt und eine Lösung von 15 mL Volumen angesetzt. Diese wurde unter ständigem Rühren mit 0.282 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) vermischt. Anschließend erfolgte die portionsweise Zugabe von 0.426 g fein gemörser-tem Aluminiumisopropylat und anschließendes Rühren für 2 h. Dabei trat die Bildung einer feinen Suspension ein. Im nächsten Schritt wurden 0.075 mL Flusssäure (48 Gew.-%) als Mineralisator zugegeben, gefolgt von 0.285 g  $\text{ZnCl}_2$ . Das Synthesegel, dessen pH-Wert ungefähr 6 betrug, wurde in einen Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt und bei 150 °C für 4 d im Umluftofen gelagert. Der Füllstand betrug dabei 75 %.

Nach dieser Zeit wurde der Autoklav abgekühlt und vorliegende Feststoffe wurden aufgearbeitet. UH-9 wurde in Form von plättchenförmigen, orangefarbenen Kristallen erhalten, die als Nebenprodukt eines weißen pulverigen Feststoffs vorlagen. Die Kristalle besaßen eine ausreichende Qualität, um sie für die Strukturbestimmung mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie einzusetzen. Als zusätzliches Nebenprodukt fielen orangefarbene feine nadelförmige Kristalle an, die allerdings nicht isoliert und deren Struktur nicht gelöst werden konnte. Da eine Trennung der verschiedenen Phasen nicht möglich war, entfiel eine weitere Untersuchung über die IR- und UV-vis-Spektroskopie.

#### 3.4.6 Synthese des Zincophosphats UH-10

In diesem Versuch sollte die Temperaturabhängigkeit der Bildung von UH-6 untersucht werden. Dazu wurde das Synthesegel vergleichbar dem in Kapitel 3.4.2 durchgeführten Ansatz vorbereitet: Es wurden 1.155 g  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ins Hydroxid überführt und auf 5 mL verdünnt. Unter ständigem Rühren wurde die Lösung mit 0.283 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) gemischt. Nach der darauf folgenden Zugabe von 0.285 g  $\text{ZnCl}_2$  stellte sich ein pH-Wert von ca. 6 ein. Das Synthesegel wurde auf zwei Autoklaven mit Tefloneinsätzen aufgeteilt, die bei 150 °C bzw. 170 °C für 3 d im Umluftofen gelagert wurden. Der Füllstand betrug in beiden Fällen 75 %. Außerdem wurde eine kleine Menge bei 90 °C, der typischen Synthesetemperatur für UH-6, gelagert, um zu überprüfen, ob der leicht erhöhte pH-Wert von 6 zu anderen Zincophosphatstrukturen führt.

Nach der Reaktion wurden ausgefallene Feststoffe abfiltriert, mit heißem dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Aus dem Ansatz, der bei 150 °C durchgeführt wurde, konnte als Hauptprodukt ein weißlich-violettes Pulver erhalten werden, was auf eine teilweise Zersetzung des Cobaltkomplexes hindeutete. Als weiterer Bestandteil lagen allerdings auch einige orangefarbene Kristalle vor, die nicht miteinander verwachsen waren. Sie waren für eine Strukturlösung über die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie geeignet, anhand derer die neue Kristallstruktur UH-10 identifiziert werden konnte; des Weiteren wurden nach der Abtrennung vom pulvrigen Nebenprodukt neben einer thermogravimetrischen Messung auch infrarot- und UV-vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Bei der Reaktion, die bei 170 °C durchgeführt wurde, konnte eine ähnliche Produktzusammensetzung beobachtet werden. Neben dem schwach violetten Pulver waren ebenfalls orangefarbene Kristalle gewachsen, die allerdings Einschlüsse einer pulvrigen Komponente aufwiesen, bei der es sich wohl um das Hauptprodukt handeln dürfte. Eine durchgeführte röntgenographische Untersuchung einer pulvrigen Probe der orangefarbenen Kristalle zeigte, dass es sich hierbei um dieselbe Phase handelte, die auch bei der Reaktionstemperatur von 150 °C entstanden war. Auf weitere ergänzende Messungen wurde daher verzichtet. Die bei 90 °C durchgeführte Reaktion führte wiederum zu Kristallen von UH-6, wie durch die Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigt wurde.



### 3.4.7 Synthese des Zinkzincophosphats UH-11

Um den Einfluss des SDAs auf die resultierende Gerüststruktur zu untersuchen, wurde in dieser Zincophosphatsynthese der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex durch das verwandte  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Kation ersetzt. Dabei wurden zwei Synthesestrategien erprobt, die beide zum selben Produkt führten.

Der erste Ansatz bestand darin, den Nickelkomplex *in situ* in wässriger Lösung darzustellen und diese Lösung gleich für die Bildung des Synthesegels weiter zu verwenden. Hierfür wurden 0.480 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 5 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die grüne Lösung portionsweise mit 0.807 g  $\text{DiAMsar} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Eine Verfärbung der Lösung ins Weinrote zeigte dabei die spontane Komplexbildung des  $\text{Ni}^{2+}$ -Kations durch den Liganden an. Zur quantitativen Umsetzung wurde die Lösung in einem geschlossenen Schraubdeckelgläschen für 30 min bei 80 °C gelagert. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Lösung (pH-Wert 8) unter Rühren mit 0.274 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) versetzt und 0.275 g  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben. Aus der anfangs klaren Lösung, deren pH-Wert bei 4 lag, fiel nach einigen Minuten ein feiner, farblos wirkender Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde in einem Schraubdeckelgläschen im Umluftofen bei 90 °C für 3 d gelagert. Bei der Reaktion entstandene Produkte wurden abfiltriert, und das Filtrat wieder in den Ofen gestellt. Die Feststoffe wurden mit heißem dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Es lagen schwach rosafarbene hexagonale Plättchen vor, die teilweise aufeinander verwachsen waren. Außerdem konnten noch farblose Nadeln identifiziert werden. Von den rosafarbenen Plättchen wurde ein Kristall von ausreichender Qualität zur Kristallstrukturbestimmung verwendet. Interessanterweise fielen aus der Mutterlauge im Laufe der folgenden Tage weitere hexagonal geformte Kristalle aus, die nach 14 d ebenfalls aufgearbeitet wurden. Es zeigte sich hierbei anhand röntgenographischer Messungen des gemörserten Produkts, dass es sich um phasenreines UH-11 handelte.

Die Darstellung des UH-11 gelang ebenfalls, indem der Nickelkomplex wie bei den oben beschriebenen Synthesen zunächst als Hydrochlorid  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurde und über einen DOWEX 1X8-Anionentauscher in die basische Form gebracht wurde. Auf diesem Wege konnte untersucht werden, ob der Komplex die verhältnismäßig drastischen Bedingungen während der Reduzierung der basischen Lösung ohne Zersetzungstendenzen übersteht. Außerdem waren so die Reaktionsbedin-

gungen mit denen der UH-6-Synthese vergleichbar.

Es wurden 0.706 g  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verwendet, die nach der Umwandlung in die Hydroxidform auf 3.3 mL verdünnt wurden. Nach der Zugabe von 0.180 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) und 0.181 g  $\text{ZnCl}_2$  lag eine rosafarbene Lösung (pH-Wert 4) vor, die in einem Schraubdeckelgläschen im Umluftofen bei 90 °C für 3 d gelagert wurde. Nach dieser Zeit lag eine weiterhin rosafarbene Lösung vor, aus der ein fester Bodensatz ausgefallen war. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert, in ein anderes Schraubdeckelgläschen umgefüllt und wieder in den Ofen gestellt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit heißem dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und Ethanol gewaschen und luftgetrocknet. Als einziges Produkt lagen diesmal schwach rosafarbene hexagonale Plättchen vor, die anhand der Pulverdiffraktometrie als UH-11 identifiziert werden konnten. Von dem Produkt konnte eine thermogravimetrische Messung durchgeführt werden, außerdem wurde es infrarot- und UV-vis-spektroskopisch untersucht.

Im Gegensatz zu dem ersten Syntheseweg fielen in diesem Fall auch nach mehreren Wochen keine zusätzlichen Kristalle aus der abpipettierten Reaktionslösung aus.

#### 3.4.8 Synthese des Alumophosphats UH-12

Die Synthese wurde durchgeführt, indem zunächst 1.155 g  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in die Hydroxidform überführt wurden. Die wässrige basische Lösung wurde anschließend auf 15 mL aufgefüllt. Nach der Zugabe von 0.282 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) wurden unter Rühren 0.426 g fein gemörsertes Aluminiumisopropylat in kleinen Portionen zugegeben und die orangefarbene Suspension für 2 h weitergerührt. Im nächsten Schritt wurden 0.075 mL Flusssäure (48 Gew.-%) zu der Suspension gegeben und für weitere 15 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung (pH-Wert 7) in einen Autoklaven mit Tefloneinsatz gefüllt (Füllstand 75 %) und dieser für 4 d bei 150 °C im Umluftofen gelagert. Nach Abbruch der Reaktion konnte vom Autoklavenboden ein großer Feststoffbrocken isoliert werden, der relativ leicht aufgebrochen werden konnte und aufgearbeitet wurde. Beim Feststoff handelte es sich um ein schmutzig-gelbes Pulver, dem allerdings etliche gelbe Kristalle von dreieckiger Gestalt beigemischt waren. Von diesen wurde ein einzelner Kristall isoliert und zur Strukturbestimmung des UH-12

verwendet. Bei dieser Synthese konnten die Reaktionsbedingungen nur bedingt kontrolliert werden, da die Bildung des UH-12 anscheinend innerhalb des Feststoffbrockens abgelaufen war. Hierbei war vor allem nicht bekannt, wann dieser sich gebildet hatte und wie groß der Wasseranteil im Inneren des Feststoffs war. Daher war es nicht verwunderlich, dass die meisten Versuche zur Reproduktion der Synthese des UH-12 fehlschlagen. In einem weiteren Fall konnte UH-12 lediglich als wenig feinkristallines Nebenprodukt anhand von röntgenographischen Messungen des gemörserten Produktgemischs nachgewiesen werden. Dieses hatte ebenfalls eine schmutzig-gelbe Färbung und bestand hauptsächlich aus amorphen Komponenten.

#### **3.4.9 Synthese des Aluminiumzincophosphats UH-13**

Das Aluminiumzincophosphat fiel als Produkt bei einem Versuch der Reproduktion der Synthese des Zincoalumophosphats UH-9 an. Die Synthesebedingungen sind daher die in Kapitel 3.4.5 beschriebenen. In diesem Falle lag als Produkt ein weißes Pulver neben einigen hexagonalen tiefroten Kristallen vor. Letztere wurden für eine Strukturbestimmung verwendet, bei der die neue Struktur des UH-13 verifiziert werden konnte.

Während die Synthese des UH-9 bisher nicht reproduziert werden konnte, gelang dies beim UH-13 ein weiteres Mal. Allerdings sind auch hier die Reaktionsbedingungen so komplex, dass hauptsächlich amorphes weißes Pulver entsteht. Eine Charakterisierung über Thermogravimetrie, IR- und UV-vis-Spektroskopie konnte mit wenigen isolierten Kristallen durchgeführt werden.

In einer früher durchgeführten Synthese mit derselben Zusammensetzung wurde bereits ein pulvriges, teilweise orangefarbene Produktgemisch erhalten, anhand dessen Pulverdiffraktogramm nachträglich UH-13 als Nebenprodukt nachgewiesen werden konnte. Allerdings wurden hier relativ milde Temperaturen von 90 °C bis 105 °C eingestellt. Eine genauere Betrachtung erfolgt in Kapitel 4.7.

### 3 Experimenteller Teil

Tabelle 3.1 Molare Eduktverhältnisse und Reaktionsbedingungen der Metallophosphatsynthesen.

Produkt	SDA	Zn	Al	PO <sub>4</sub>	HF	H <sub>2</sub> O	<i>t</i> / d	<i>T</i> / °C
UH-6	1.0	1.1		2.2		150	3	90
UH-8	1.0	1.5		3.0		110	3	90
UH-9	1.0	1.1	1.1	2.2	1.1	440	4	150
UH-10	1.0	1.0		2.2		150	3	150
UH-11	1.0	1.0		2.0		140	3	90
UH-12	1.0	1.1	1.1	2.2	1.1	440	4	150
UH-13	1.0	1.1	1.1	2.0	1.1	440	3	150

### 3.5 Weitere Hydrothermalsynthesen

Neben den im vorherigen Kapitel beschriebenen Hydrothermalsynthesen, die zur Isolierung geeigneter Einkristalle von Metallophosphaten und deren Charakterisierung führten, wurden noch weitere Ansätze mit dem Ziel durchgeführt, möglicherweise neue mikroporöse Verbindungen herzustellen. So sollte ein weiterer Einblick in die Bildungsmechanismen der zeotypen Strukturen gelingen und außerdem Verbindungen zugänglich gemacht werden, die sich durch ungewöhnliche Gerüststrukturen auszeichnen und sich potentiell für Anwendungen wie Katalyse oder Stofftrennung eignen könnten. Für die Versuche wurde die chemische Zusammensetzung des Synthesegels verändert oder auch die eingesetzten Metallkomplexe modifiziert. In den meisten der hier geschilderten Fälle wurden als Produkte nur amorphe Pulver oder dichte kristalline Phasen erhalten. In einigen Versuchen konnten pulverförmige Produkte erhalten werden, deren Pulverdiffraktogramme Hinweise auf kristalline Phasen gaben. Da diese in diesen Fällen keinen bereits bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten, besteht die Möglichkeit, dass es sich um zeotype Verbindungen handelt, die allerdings aufgrund ihrer geringen Kristallgröße oder fehlenden Phasenreinheit für eine Strukturanalyse nicht geeignet waren. Hier bietet sich für die Zukunft u. U. eine umfassendere Variation der Synthesebedingungen an, um die Produkte in ausreichender Qualität und hoher Reinheit zu isolieren.

#### 3.5.1 Einsatz von *in situ* dargestellten Metallkomplexen in der Zincophosphatsynthese

Um einen tieferen Einblick in die Wechselwirkungen zwischen *Sarcophagin*-Komplexen und Wirtgerüst in Metallophosphaten zu erhalten, wurde nach der Synthese des UH-6 eine Reihe von Komplexen mit dem Liganden DiAMsar in der Synthese von Zincophosphaten eingesetzt. Hier wurden relativ einfache Ansätze gewählt, bei denen die Komplexe *in situ* dargestellt wurden, wie dies bereits für den in Kapitel 3.4.7 beschriebenen  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Komplex durchgeführt wurde, dessen Einsatz in der Zincophosphatsynthese zur Bildung des UH-11 führte. Auf eine Überprüfung der quantitativen Umsetzung der Metallkomplexe wurde allerdings verzichtet. Neben dem  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Kation wurden Versuche mit DiAMsar-Komplexen

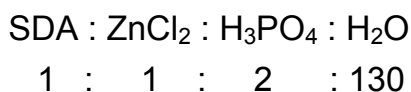
des Fe(III), Cu(II), Mn(II) und Cr(III) angesetzt. Dazu wurden die Chloride der Übergangsmetalle in 140 eq dest. H<sub>2</sub>O gelöst, unter Rühren mit 1 eq des DiAMsar versetzt und für einige Stunden auf 90 °C erwärmt. Im Falle des Cr(III) wurde eine permanente Bildung eines feinen Feststoffs beobachtet, der weder durch Erwärmen der Suspension noch durch leichtes Ansäuern mit Phosphorsäure in Lösung ging. Daher wurde in diesem Fall auf eine folgende Zincophosphatsynthese verzichtet. Für die verbliebenen Metalle wurden die Ansätze nach gleichen Prozeduren durchgeführt: Zunächst wurde die Komplexlösung mit 2 eq Phosphorsäure (85 Gew.-%) versetzt und anschließend 1 eq ZnCl<sub>2</sub> zugegeben. Die Synthesemischungen wurden in Schraubdeckelgläschen gefüllt und für 3 d bei 90 °C im Umluftofen gelagert. Eine Aufarbeitung erfolgte wie gewohnt, indem entstandene feste Produkte abfiltriert, mit dest. H<sub>2</sub>O gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. In keinem der Ansätze konnte ein Zincophosphat nachgewiesen werden, in dem *Sarcophagin*-Komplexe eingelagert waren.

Damit waren die Zincophosphatsynthesen mit *in situ* dargestellten Metallkomplexen bis auf die in Kapitel 3.4.7 beschriebene Bildung des UH-11 nicht erfolgreich. Hier ist zunächst festzuhalten, dass nicht gewährleistet werden konnte, dass sich die Metallkomplexe nach dem gewählten Reaktionsweg darstellen ließen, auch wenn für den Nickelkomplex durch die Charakterisierung des UH-11 indirekt eine Umsetzung nachgewiesen wurde. Eine Überprüfung der wässrigen Lösungen wurde dagegen nicht durchgeführt. Daneben ist eine Zersetzung der zunächst gebildeten Komplexe im leicht sauren Reaktionsmedium der Zincophosphatsynthesen denkbar.

Die bei den Synthesen entstandenen Produkte unterscheiden sich voneinander. Der Versuch mit dem Eisenkomplex führte neben einem weißen Pulver zur Bildung von stäbchenförmigen Kristallen, die aufgrund ihrer Farblosigkeit keine [Fe(diAMsar)]<sup>3+</sup>-Komplexe enthalten konnten. Das Pulverdiffraktogramm lieferte den Hinweis, dass das Produkt hauptsächlich aus dem Zinkeisenphosphat Phosphopyllit (Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O) bestand. Auch der Kupferkomplex lieferte lediglich ein weißes Pulver, das sich nach Betrachtung des Pulverdiffraktogramms als Hopeit herausstellte. In der Synthese mit dem Mangankomplex konnte die Bildung von blass-rosafarbenen Einkristallen beobachtet werden, die vermessen wurden und den Nachweis auf die Entstehung der dichten Manganphosphatphase Hureaulit (Mn<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O) lieferten.

### 3.5.2 Einsatz des $[\text{Co}\{(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{3+}$ in der Zincophosphatsynthese

Der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex zeichnet sich in dem in dieser Arbeit dargestellten Zincophosphat UH-6 durch starke Wechselwirkungen der primären Aminogruppen zum Wirtgerüst aus. Um zu untersuchen, welchen Einfluss eine Reduzierung der Anzahl der Wasserstoffatome der primären Aminogruppen auf mögliche Zincophosphatstrukturen nimmt, wurde der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex insofern modifiziert, als eine partielle Methylierung der primären Aminogruppen durchgeführt wurde, um so die Anzahl potentieller Wasserstoffbrückenbindungen durch N–H-Gruppen zu verringern. Für die Zincophosphatsynthese wurden 1.489 g des durch die Methylierung entstandenen Komplexes  $[\text{Co}\{(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{3+}$  im ersten Schritt über einen Anionentauscher geleitet, in die Hydroxidform überführt und am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingengt. Anschließend wurde der Rückstand mit 5 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und 0.287 mL Phosphorsäure (85 Gew.-%) sowie 0.290 g  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben. Das Verhältnis der Komponenten betrug ca.



Die Hydrothermalsynthese wurde in einem verschlossenen Schraubdeckelgläschen bei 90 °C für insgesamt 3 d durchgeführt. Nach dieser Zeit war ein weißes Pulver entstanden, dem einige hexagonale orangefarbene Kristalle beigemengt waren. Allerdings konnten auch hier keine Metallophosphate isoliert werden. Eine Untersuchung der hexagonalen Kristalle mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie zeigte stattdessen, dass es sich hierbei um eine dichte Zinkphosphatphase handelte. Die Orangefärbung der Probe wurde nicht durch einen geordneten Einbau des Komplexes in eine kristalline Verbindung erreicht, sondern wohl durch den Einschluss in Fehlstellen. In einem zweiten Ansatz wurde lediglich ein graues Pulver isoliert, das auf eine partielle Zersetzung des organischen Liganden schließen ließ. Eine röntgenographische Untersuchung machte deutlich, dass es sich bei dem Pulver um das Zinkphosphat Hopeit handelte.

#### 3.5.3 Einsatz des $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ in der Porosil- und Zeosilsynthese

Neben dem erfolgreichen Einsatz des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  in der Synthese von Metallophosphaten lagen weitere Anstrengungen darin, ihn in dem Synthesfeld der Porosile und Zeosile einzusetzen. Das Ziel war, neuartige Raumnetzstrukturen zu generieren, die im Gegensatz zu den in dieser Arbeit synthetisierten Zincophosphaten calcinationsstabil wären und deren Hohlräume nach der Entfernung des eingelagerten Cobaltkomplexes für Anwendungen im Bereich der Katalyse oder der gröÙenselektiven Produkttrennung geeignet wären.

Ein erster Ansatz bestand darin, eine reine Porosilsynthese im basischen Medium durchzuführen. Dazu wurden 1.621 g des Cobaltkomplexes über einen Anionentauscher in die Hydroxidform überführt, am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingengt und mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf ein Volumen von 6.4 mL verdünnt. Zu dieser Lösung wurden portionsweise 0.705 g amorphes Cab-O-Sil<sup>®</sup> als  $\text{SiO}_2$ -Quelle gegeben. Die viskose Lösung besaß einen pH-Wert  $> 11$ . Sie wurde in einen Stahlautoklaven mit Teflon-Einsatz gefüllt und bei 160 °C für 14 d im Umluftofen gelagert. Nach dieser Zeit lag ein beigefarbenes Produkt von breiiger Konsistenz vor. Es wurde in dest.  $\text{H}_2\text{O}$  aufgeschlämmt, für einige Minuten zum Sieden gebracht und abfiltriert. Die Orangefärbung des Filtrats belegte, dass der Cobaltkomplex unter den drastischen Reaktionsbedingungen zumindest teilweise zersetzungstabil ist. Das Diffraktogramm des pulvrigen Produkts wies allerdings darauf hin, dass es sich hierbei um eine amorphe Verbindung handelte, da keine scharfen Reflexe gemessen werden konnten.

Um die Reaktivität der  $\text{SiO}_2$ -Quelle zu erhöhen, wurde in einem folgenden Ansatz Tetraethoxysilan (TEOS) eingesetzt. Die Durchführung wurde insofern variiert, als 1.841 g des Komplexchlorides in die Hydroxidform überführt und auf ein Volumen von 12 mL verdünnt wurden. Danach wurden 2.97 mL TEOS zu der Lösung gegeben, die einen pH-Wert von ca. 11 besaß. Die Lösung wurde auf zwei Autoklaven verteilt, die bei Temperaturen von 160 °C und 180 °C im Umluftofen gelagert wurden. In regelmäßigen Intervallen wurden Proben entnommen, nachdem die Autoklaven unter fließendem Wasser abgekühlt wurden.

Im Falle des bei 180 °C durchgeführten Ansatzes wurde nach 6 d eine beigefarbene pulvrige Probe isoliert, deren Pulverdiffraktogramm eine



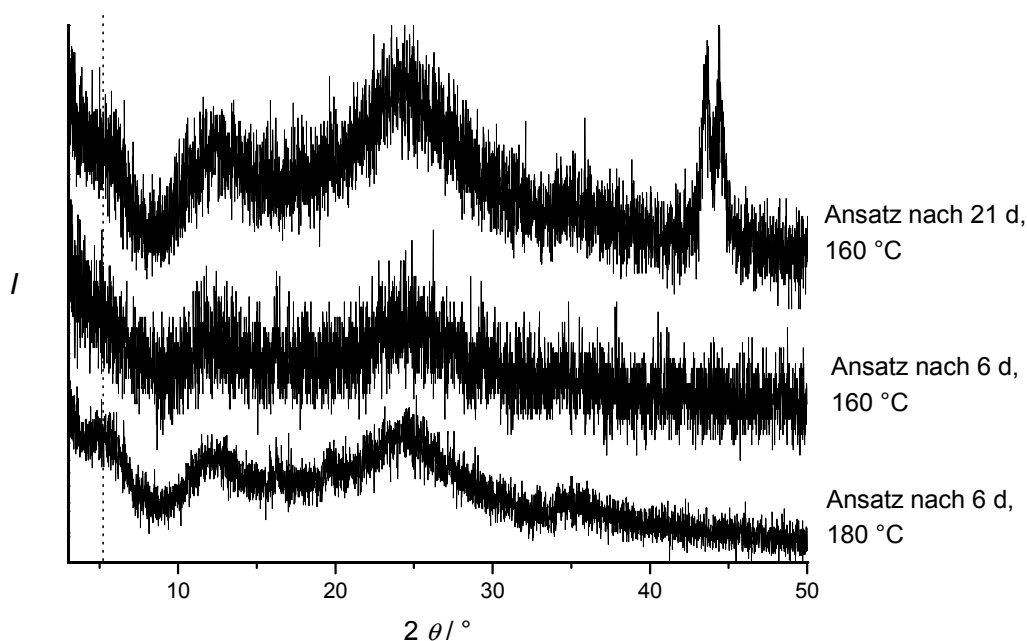


Abbildung 3.1 Pulverdiffraktogramme der Porosilansätze mit TEOS als  $\text{SiO}_2$ -Quelle und  $[\text{Co}\{(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{3+}$  als SDA.

gewisse Strukturierung verriet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnte (Abbildung 3.1). Interessanterweise trat hier der erste Reflex bei einem relativ geringen Wert von ca.  $5^\circ 2\theta$  auf. Dies bedeutet einen großen Wert des Netzebenenabstandes  $d$  und kann ein Indiz für die Bildung einer mikroporösen Struktur mit einer großen Elementarzelle sein.

Nach drei Wochen nahm die Intensität der Reflexe deutlich ab und nach einer Gesamtreaktionszeit von vier Monaten lag im Autoklaven ein amorphes braunes Pulver vor, das sich stark hydrophob verhielt. Möglicherweise hat hier also eine zwischenzeitliche Bildung einer zeotypen Verbindung eingesetzt, welche sich allerdings nach längerer Zeit wieder zersetzt hat. Im Falle der Reaktion bei  $160^\circ\text{C}$  konnte beobachtet werden, dass nach 6 d ebenfalls eine Strukturierung wie bei der Reaktion bei  $180^\circ\text{C}$  vorlag, wobei die Reflexe im Vergleich zu der bei  $180^\circ\text{C}$  entnommenen Probe eine deutlich geringere Intensität aufwiesen. Diese nahm mit zunehmender Reaktionszeit zu, wie das Diffraktogramm der nach drei Wochen entnommenen Probe zeigt (Abbildung 3.1). Die Reflexe im Bereich um  $43^\circ 2\theta$  sind dabei dem Material des Probenträgers zuzuordnen. Die Reaktion wurde nach 4,5 Monaten beendet. Es lag ein orange-weißes Pulver vor, das nur noch eine amorphe Struktur aufwies. In diesem System könnten Modifizierungen der Reaktionsparameter u. U. genutzt werden, um eine Bildung der zwischenzeitlich zu

### 3 Experimenteller Teil

---

beobachtenden kristallinen Verbindungen in höherer Reinheit und Kristallinität zu erzielen. Dann wäre eine Strukturanalyse der unbekannten Phase eher möglich. Vor allem eine Änderung des pH-Wertes oder auch die Zugabe von Fluorid als Mineralisator sind hier als lohnenswerte Anregungen zu nennen.

Eine weitere Überlegung bestand darin, aus dem Porosilsystem, das im Allgemeinen ladungsfreie Gerüste generiert, in das Alumosilicat-System zu wechseln, da hier negative Gerüstladungen durch den hochgeladenen Cobaltkomplex stabilisiert werden können. Daher wurde die  $\text{SiO}_2$ -Quelle teilweise gegen eine entsprechende Aluminiumquelle ausgetauscht. Die Reaktion wurde durchgeführt, indem 1.841 g des Komplexchlorids in seine Hydroxidform überführt und eine Lösung von 12 mL Volumen vorgelegt wurde. Diese wurde anschließend mit 1.088 g fein gemörsertem Aluminiumisopropylat versetzt, das sich in der stark basischen Lösung schnell löste. Anschließend wurden 0.640 g Cab-O-Sil<sup>®</sup> zugegeben und für 2 h gerührt. Nach dieser Zeit wurden 0.960 mL Flusssäure (48 Gew.-%) als Mineralisator zugetropft und die Synthesemischung auf zwei Stahlautoklaven verteilt. Der eine Autoklav wurde bei 160 °C, der andere bei 180 °C im Umluftofen gelagert. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen.

Die Synthese eines Alumosilicats war letztlich nicht erfolgreich. In dem bei 160 °C durchgeführten Ansatz konnten zwar bereits nach 7 d Hinweise auf eine kristalline Verbindung ausgemacht werden, nach 28 d zeigte das Pulverdiffraktogramm deutliche Reflexintensitäten (Abbildung 3.2). Zu dieser Zeit konnten im Autoklaven einige orangefarbene Einkristalle mit hexagonaler Morphologie ausgemacht werden. Eine Strukturanalyse mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie machte allerdings deutlich, dass es sich hierbei um das Hexafluoroaluminat des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  handelte. Eine zusätzlich durchgeführte EDX-Messung bestätigte dieses Ergebnis. Obwohl eine abschließende Strukturverfeinerung nicht durchgeführt wurde, konnte dennoch aus den Einkristalldaten mit ausreichender Genauigkeit ein Pulverdiffraktogramm simuliert werden, mit dem die Reflexe der gemessenen Pulverdiffraktogramme diesem Produkt zugeordnet werden konnten. Dies ist ebenfalls in Abbildung 3.2 dargestellt.

In der bei 180 °C durchgeführten Reaktion konnte nach den gleichen Reaktionszeiten dasselbe Produkt anhand des Pulverdiffraktogramms nachgewiesen werden. Da sich in diesem Synthesefeld das Hexafluoroaluminat relativ schnell und in großen Mengen bildet, scheint sich die

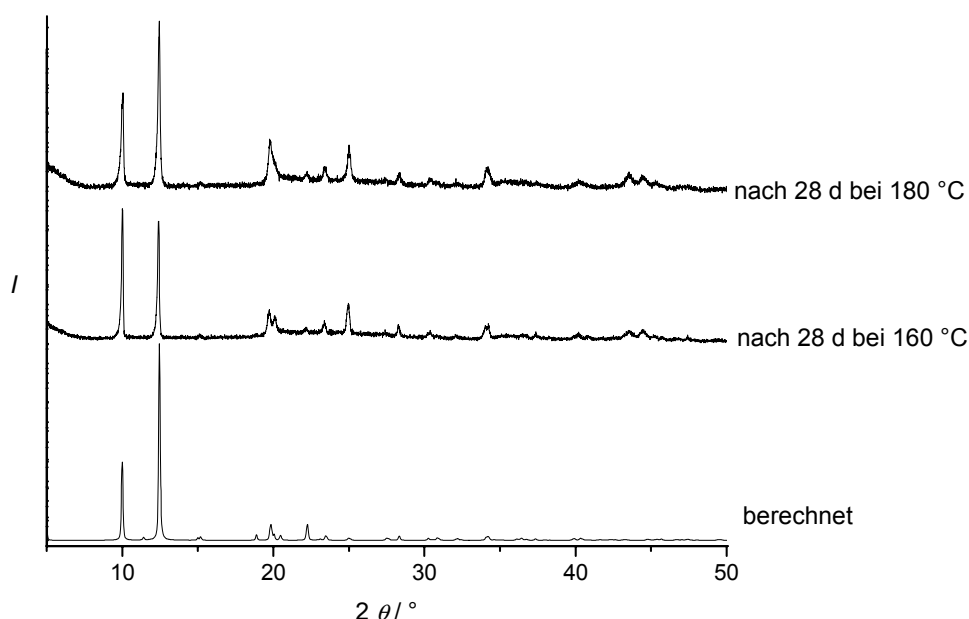


Abbildung 3.2 Pulverdiffraktogramme der Alumosilicatansätze mit  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  als SDA und aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm des  $[\text{CodiAMsar}]\text{-Hexafluoroaluminats}$ .

Alumosilicatsynthese mit dem Cobaltkomplex unter den Reaktionsbedingungen nicht durchführen zu lassen, da die Aluminiumquelle und das SDA dem Reaktionssystem entzogen werden. Möglicherweise könnte auf die Zugabe der Fluoridquelle verzichtet werden, um so die Bildung von mikroporösen Alumosilicaten zu ermöglichen.

Durch partielle Substitution der  $\text{SiO}_2$ -Quelle durch eine  $\text{GeO}_2$ -Quelle werden prinzipiell Strukturen zugänglich, die sich durch eine im Vergleich zu reinen Porosilen höhere Flexibilität des Wirtgerüsts auszeichnen können. Das Germanosilicat-System sollte sich daher auch besonders für die relativ starren *Sarcophagin*-Komplexe eignen, da eine Wirt-Gast-Anpassung erleichtert wird. Daher wurde ein Versuch mit dem  $[\text{Co}\{(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{3+}$ -Kation als SDA durchgeführt. Dieser besitzt durch die partielle Methylierung der primären Aminogruppen ein im Vergleich zum  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex höheres C/N-Verhältnis, was sich für den Einsatz von SDAs im Porosilsystem bereits als vorteilhaft herausgestellt hat. Für die Synthese wurden 2.327 g des Komplexchlorids in die Hydroxidform überführt und mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 12 mL verdünnt. Die Lösung wurde mit 1.487 g TEOS und 0.697 g  $\text{GeO}_2$  versetzt. Abschließend wurden 0.490 mL Flusssäure (48 Gew.-%) zum Synthesegel gegeben. Der pH-Wert betrug ungefähr 7. Die Reaktionsmischung wurde auf zwei Autoklaven verteilt und bei 160 °C und 180 °C im Umluftofen gelagert. Nach

### 3 Experimenteller Teil

Reaktionszeiten von 26 d bzw. 35 d wurden Proben entnommen, die mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert wurden.

Die Synthese von mikroporösen Germanosilicaten lieferte kein Produkt, das sich für eine weitere Untersuchung eignete. Allerdings konnten in den Ansätzen, die bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden, nach gewissen Reaktionszeiten Hinweise auf mögliche zeotypen Strukturen gewonnen werden. In der bei 160 °C durchgeführten Synthese wurde nach 56 d eine erste Probe entnommen, deren Pulverdiffraktogramm hauptsächlich auf die Existenz von kristallinem  $\text{GeO}_2$  hinwies. Daneben konnten im Bereich um  $3^\circ 2\theta$  ein sehr scharfer Reflex und bei  $4^\circ 2\theta$  ein breiter Reflex beobachtet werden, die auf eine Struktur mit einer großen Elementarzelle hinweisen könnten. Aufgrund der unterschiedlichen Reflexbreiten könnten sie auch zwei unterschiedlichen Produkten zuzuordnen sein. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Nach 118 d wurde eine zweite Probe entnommen, deren Pulverdiffraktogramm neben den Reflexen des kristallinen  $\text{GeO}_2$  wiederum einen nicht zuordenbaren Reflex aufwies (Abbildung 3.3). Dieser lag bei ca.  $3.5^\circ 2\theta$  und war relativ breit. Möglicherweise lag zwischenzeitlich eine lamellare Struktur im Reaktionssystem vor, die nach 56 d einen Reflex um  $3^\circ 2\theta$  bewirkt hat. Im Laufe der Reaktion kann diese lamellare Struktur zusammengeschrumpft sein, was einen geringeren Netzebenenabstand und damit einen höheren Reflexionswinkel zur Folge hätte, der deshalb nach 118 d bei  $3.5^\circ 2\theta$  beobachtet wurde. In der Synthese bei 180 °C ergab sich ein ähnliches Bild. Eine nach 28 d entnommene Probe zeigte einen Reflex bei

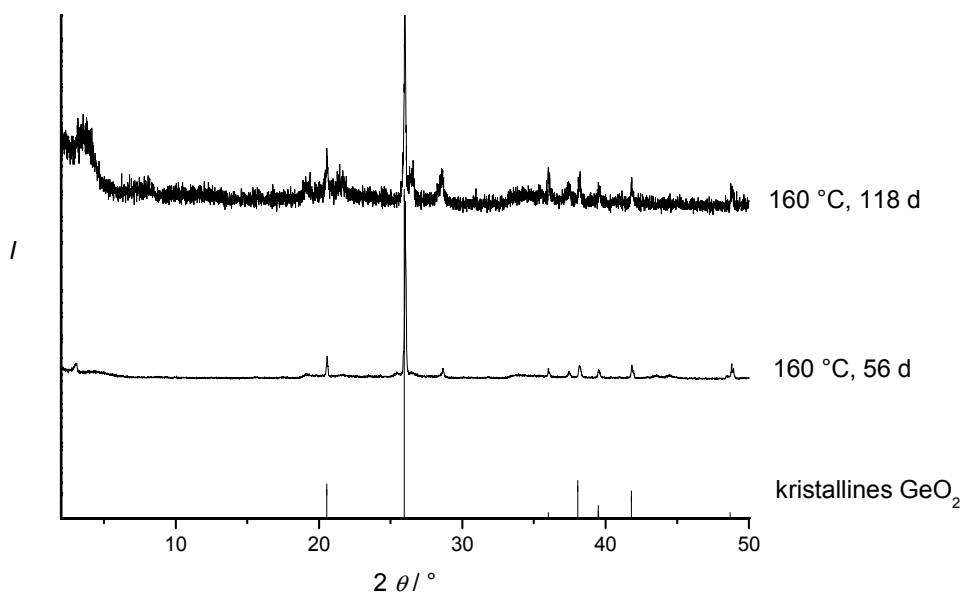
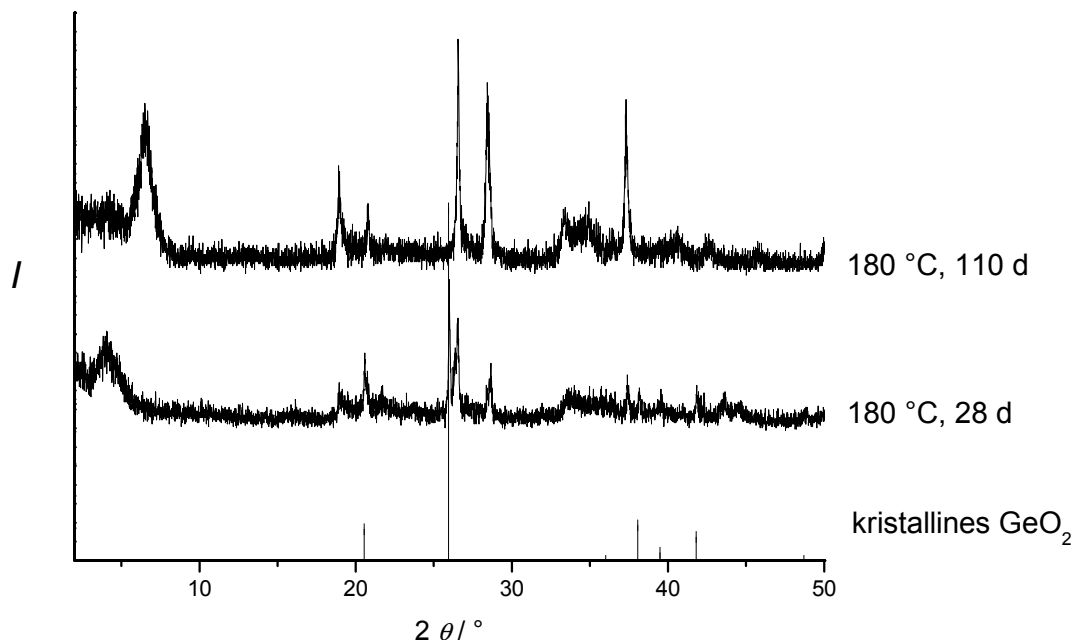


Abbildung 3.3 Pulverdiffraktogramme des Germanosilicatansatzes bei 160 °C.

$4^\circ 2\theta$ , während nach einer Reaktionszeit von 110 d zum einen eine Abnahme der Intensität dieses Reflexes und zum anderen ein zusätzlicher Reflex bei  $6.5^\circ 2\theta$  beobachtet wurde (Abbildung 3.4). Möglicherweise hat auch hier zwischenzeitlich die Bildung einer lamellaren Phase eingesetzt, die mit fortschreitender Reaktionszeit zersetzt wurde. Daneben konnte die Bildung von dichten Phasen nachgewiesen werden, deren Reflexe mit fortlaufender Zeit an Intensität zunahmen. Bei diesen Produkten handelt es sich hauptsächlich ebenfalls um  $\text{GeO}_2$ . Hier wäre es durchaus von Interesse, die Synthesebedingungen so zu modifizieren, dass die unbekannten Zwischenstufen stabilisiert und die gleichzeitige Bildung von dichten  $\text{GeO}_2$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen unterbunden werden.





## 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

### 4.1 Das Zincophosphat UH-6: $[[\text{Co}(\text{diAMHsar})]] [\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 4.1.1 Kristallstruktur des UH-6

Das Zincophosphat UH-6 stellt den ersten Vertreter einer Reihe von Metallophosphaten dar, die in strukturdirigierenden Synthesen mit käfigartigen Metallkomplexen als strukturdirigierenden Agentien dargestellt werden können. UH-6 fällt während der Synthese in Form von orangefarbenen Nadeln an (Abbildung 4.1), die teilweise büschelweise miteinander verwachsen sind.

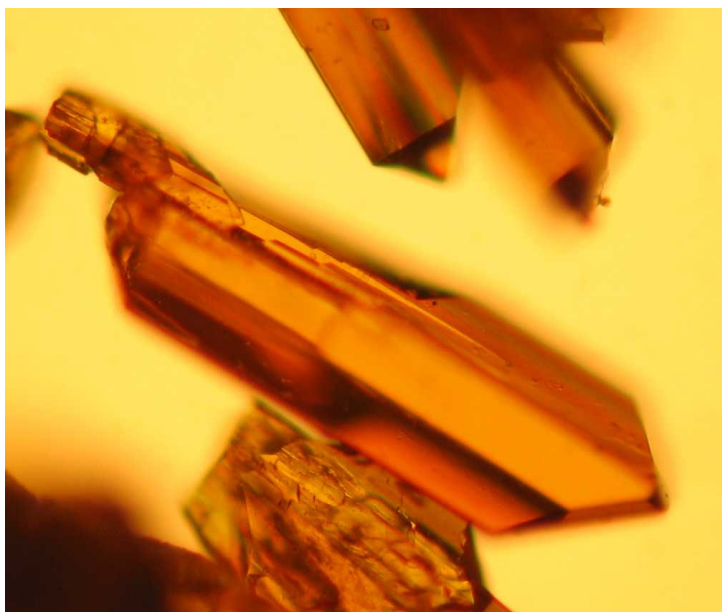


Abbildung 4.1 Lichtmikroskopische Aufnahme von UH-6-Kristallen.

Das Zincophosphat besteht aus einem kettenartigen anionischen Gerüst, das aus alternierenden  $[\text{ZnO}_4]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern gebildet wird. Zwischen den Ketten sind doppelt protonierte  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplexe eingelagert (Abbildung 4.2). Obwohl in den Synthesen üblicherweise das Racemat des Komplexsalzes eingesetzt wurde, findet sich das Kation in der Kristallstruktur enantiomerenrein als  $le_3$ -Konformer wieder, d. h. entweder in der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ - oder  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformation; UH-6 kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$  mit den Gitterparametern  $a = 9.970(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.717(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.831(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 107.37(3)^\circ$ . Die berechnete Dichte beträgt  $2.099 \text{ g/cm}^3$  und ist damit etwas

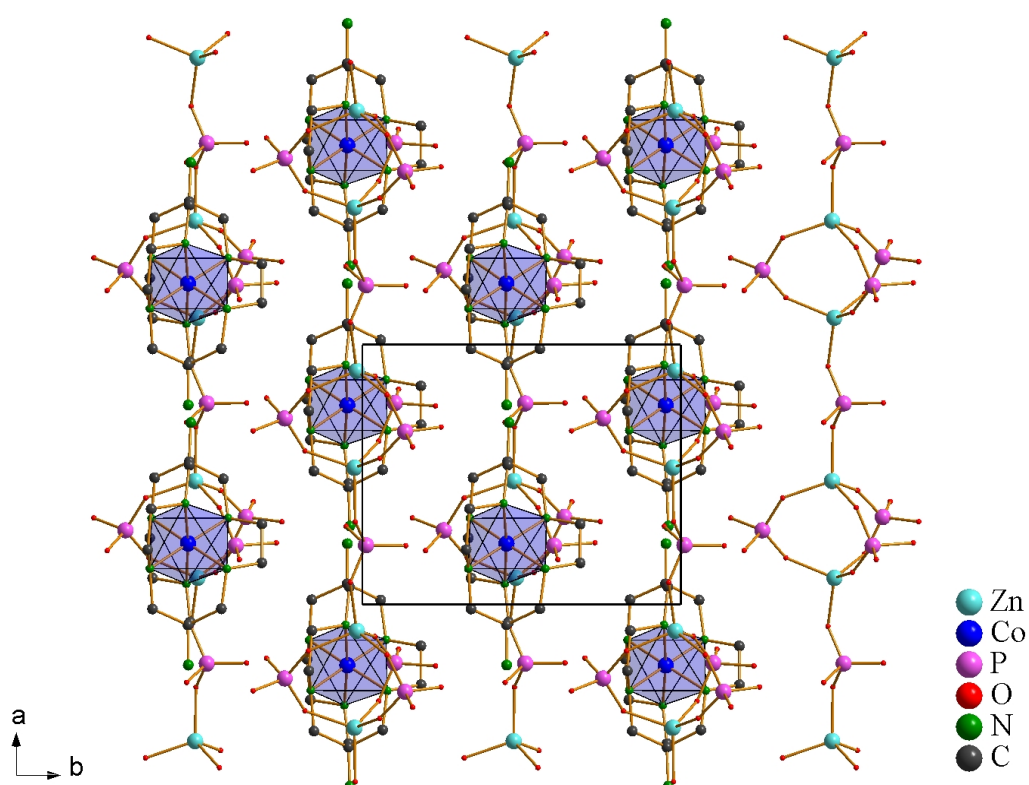


Abbildung 4.2 Kristallstruktur des UH-6. Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

geringer als jene in vergleichbaren Zincophosphaten, die mit  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  als SDA synthetisiert wurden.<sup>[35]</sup> Dies kann neben strukturellen Unterschieden mit dem höheren Anteil an den relativ leichten Elementen C und N im SDA erklärt werden, der sich dann entsprechend in der Dichte niederschlägt.

Die asymmetrische Einheit des UH-6 ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Sie

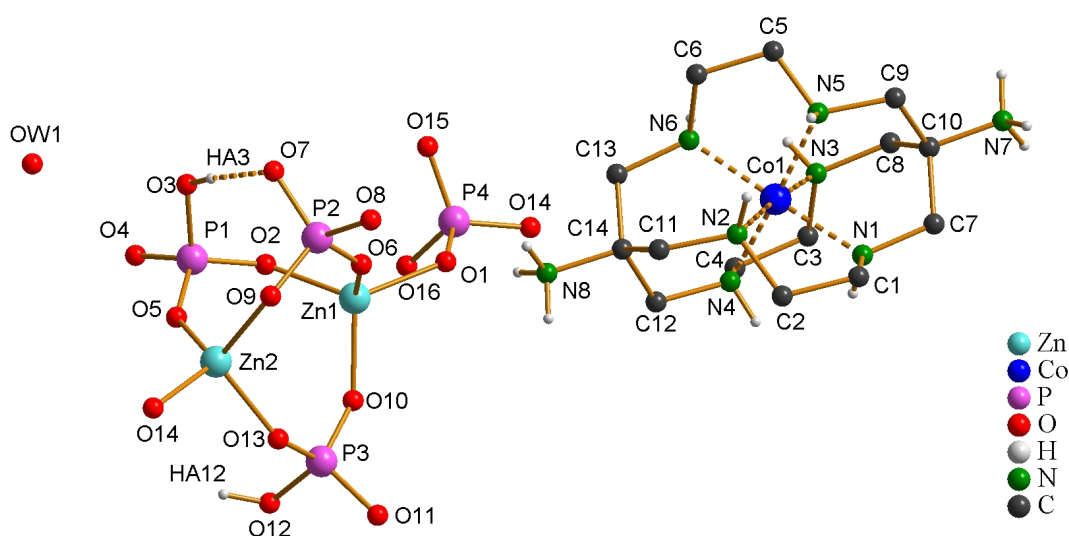


Abbildung 4.3 Kristallstruktur des UH-6: Asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation abgebildet. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.



besteht zum einen aus dem  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplex, der hier in der  $le_3$ -Konformation, d. h. der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ - oder  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformation vorliegt, sowie zwei  $[\text{ZnO}_4]$ - und vier  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern, die eckenverknüpft sind. Die Tetraederwinkel der beiden  $[\text{ZnO}_4]$ -Einheiten weichen dabei teilweise stark vom idealen Tetraederwinkel ab und reichen von  $100.2^\circ$  bis  $119.7^\circ$ , wobei sich ein Durchschnittswert von  $109.4^\circ$  ergibt. Die Standardabweichung beträgt  $4.4^\circ$ . Die Bindungslängen zwischen Zink- und Sauerstoffatomen variieren von  $1.922 \text{ \AA}$  bis  $1.976 \text{ \AA}$  (Standardabweichung  $0.019 \text{ \AA}$ ), so dass insgesamt eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination um die Zinkatome herum resultiert. Die O–P–O-Bindungswinkel liegen in einem Bereich zwischen  $102.6^\circ$  und  $115.1^\circ$  bei einem durchschnittlichen Wert von  $109.95^\circ$ . Hier beträgt die Standardabweichung  $3.5^\circ$ . Die entsprechenden Bindungslängen reichen von  $1.490 \text{ \AA}$  bis  $1.599 \text{ \AA}$ . Die Verknüpfung der Tetraeder im anorganischen Gerüst geschieht in der Weise, dass die beiden, nicht-äquivalenten Zinkatome einerseits über drei  $[\text{HPO}_4]$ -Tetraeder verbrückt sind und ein käfigartiges Strukturelement bilden, das, entlang der Zn-Zn-Achse betrachtet, den Eindruck eines Propellers vermittelt (Abbildung 4.4). Diese Käfigeinheiten sind wiederum über einen  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder verknüpft, so dass das anorganische Gerüst den Eindruck einer Perlenkette vermittelt, wie in Abbildung 4.2 deutlich wird. Obwohl die Käfigeinheit ein wohlbekanntes Strukturelement ist, das in einer Vielzahl von synthetisch hergestellten mikroporösen Verbindungen gefunden wird<sup>[24, 31, 119]</sup> und auch im natürlich vorkommenden Thomsonit auftritt,<sup>[120]</sup> besitzt das Zincophosphat UH-6 eine bisher noch unbekannte Topologie.

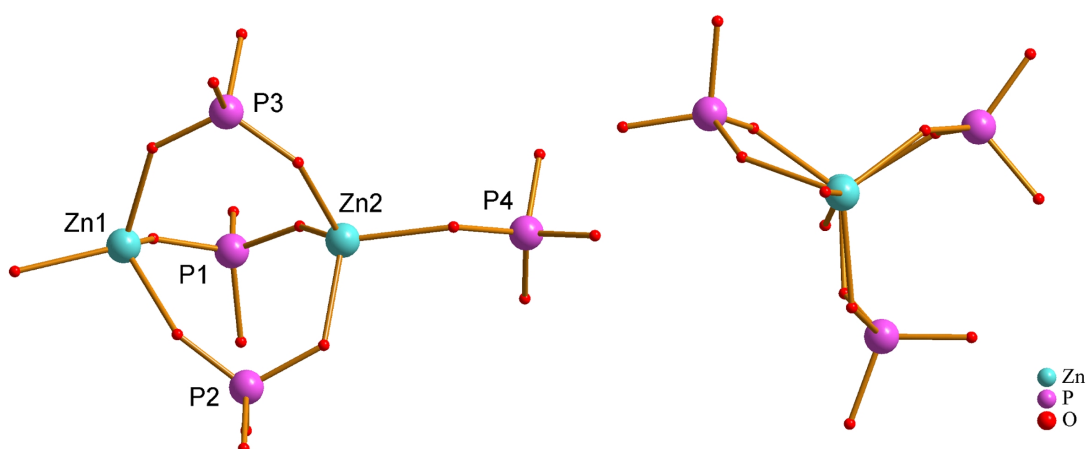


Abbildung 4.4 Kristallstruktur des UH-6. Käfigartige Baueinheit des anorganischen Gerüsts (links) und Blickrichtung entlang der Zn-Zn-Achse (rechts).

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Wie im Folgenden genauer beschrieben wird, zeichnet sich das Zincophosphat UH-6 durch sehr ausgeprägte Wirt-Gast-Wechselwirkungen aus, die als Ursache dafür angesehen werden können, dass eine niedrig-kondensierte Struktur vorliegt. Dennoch ergeben sich auch zwischen benachbarten Kettensträngen Wechselwirkungen. So erfolgt eine Verknüpfung zweier benachbarter Kettenstränge über das Kristallwassermolekül OW1, dessen Sauerstoffatom zum Gerüstsauerstoffatom O4 einen Abstand von 2.614 Å und zum Wasserstoffatom HA12, das direkt an das Atom O12 gebunden ist, einen Abstand von 1.772 Å aufweist. Beide Abstände sprechen für Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 4.5). Dabei fungiert das Wassermolekül einerseits als Protonenakzeptor von O12 als auch als -donor für O4. Mit Aminogruppen des SDAs werden hingegen keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet.

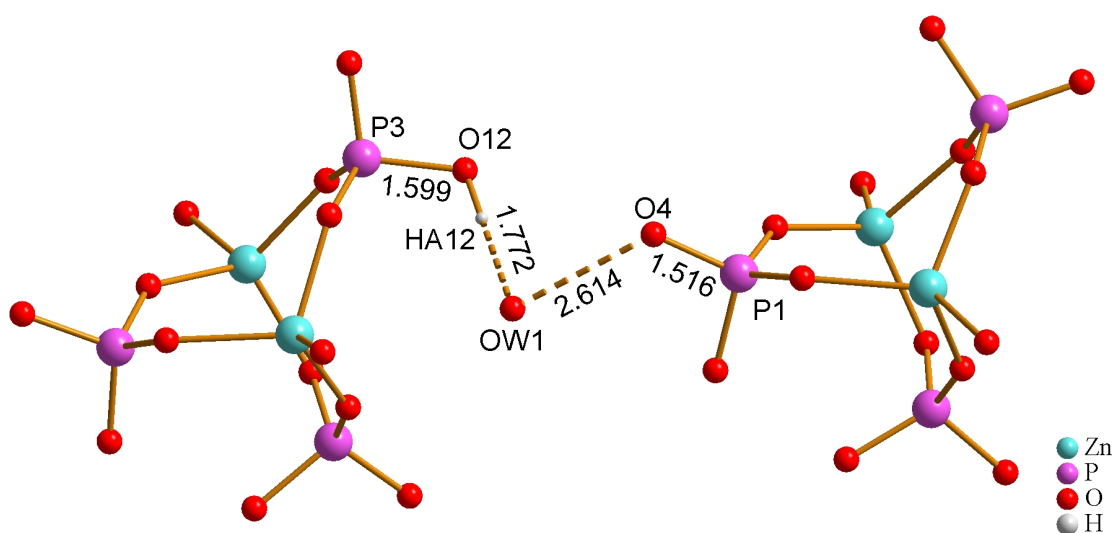


Abbildung 4.5 Kristallstruktur des UH-6. Verknüpfung zweier Kettenstränge durch das Kristallwassermolekül. Abstände in Å angegeben.

Eine zweite Verknüpfung der Ketten wird zwischen den Atomen O8 und O11 gebildet, die beide Phosphatgruppen angehören (Abbildung 4.6). Obwohl in der Strukturanalyse zwischen diesen beiden Atomen keine Protonen direkt bestimmt werden konnten, kann dem O8 ein Wasserstoffatom als direkter Bindungspartner zugeordnet werden, wie weiter unten gezeigt wird. Die dritte Hydroxygruppe des Zinkphosphatgerüsts kann am P1 lokalisiert werden (O3, HA3). Das Wasserstoffatom wurde direkt aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt. Hier erfolgt eine Wasserstoffbrückenbindung zu O7 (Abbildung 4.6). Die an die Gerüstsauerstoffatome gebundenen Protonen konnten in der durchgeführten Strukturanalyse zu einem Teil aus der Restelektronendichte

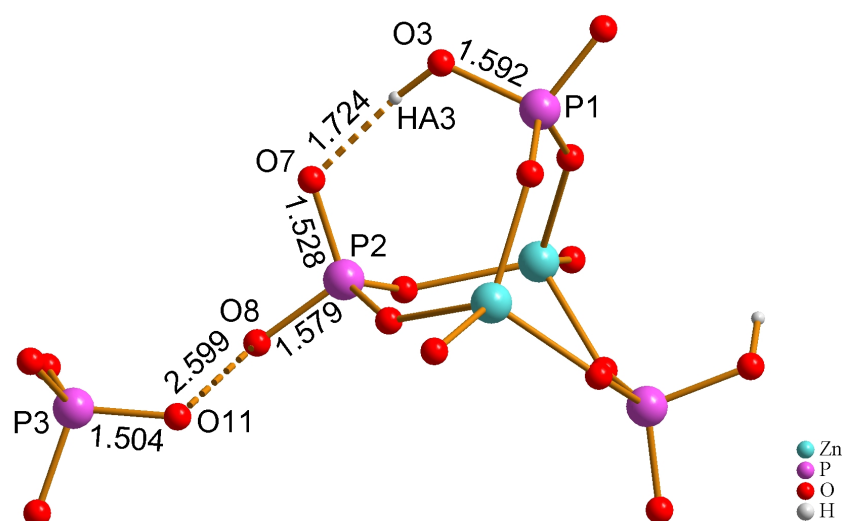


Abbildung 4.6 Kristallstruktur des UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-6. Abstände in Å angegeben.

der Differenz-Fouriersynthese und in anderen Fällen indirekt aus der Betrachtung der P–O-Abstände bestimmt werden, wobei für beide Fälle noch die Existenz entsprechender Protonendonoren und -akzeptoren berücksichtigt wurde. Zusätzlich zu den Betrachtungen der Bindungslängen werden weiter unten Bond-valence-Rechnungen durchgeführt, um die Anwesenheit von Hydroxygruppen zu überprüfen.

Die Protonen HA3 und HA12 konnten direkt bestimmt werden, während für das Sauerstoffatom O8 die relativ lange P–O-Bindung von 1.579 Å ein Wasserstoffatom als direkten Bindungspartner vermuten lässt. Hier befindet sich mit O11 im Abstand von 2.599 Å auch ein entsprechender Protonenakzeptor, der eine Protonierung des O8 bestätigt. Der Bindungswinkel der Atome P2, O8 und O11 von 114.4° ist dabei ein weiterer Hinweis auf eine vorhandene Wasserstoffbrückenbindung. Der Protonenakzeptor für HA3 ist mit O7 ein Sauerstoffatom des benachbarten  $[\text{HPO}_4]$ -Tetraeders, so dass hier eine Wasserstoffbrückenbindung innerhalb eines Kettenstrangs vorliegt. Das an das Atom O12 gebundene Proton HA12 geht, wie oben bereits beschrieben, eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom des Kristallwassermoleküls ein.

Etwas ungewöhnliche Bindungsverhältnisse treten in der  $[\text{PO}_4]$ -Einheit zwischen P4 und dem terminalen Sauerstoffatom O16 auf. Die Bindungslänge von 1.559 Å liegt in einem Bereich, der weder auf eindeutige Protonierung ( $>1.58$  Å) noch eine  $\text{O}_3\text{P}-\text{O}^-$ -Einheit hindeutet ( $<1.52$  Å). Da in der Koordinationssphäre um O16 allerdings kein einziger Protonenakzeptor vorliegt, ist

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

eine Protonierung nicht wahrscheinlich. Der lange Abstand kann eher durch die Wechselwirkung zu einer primären Aminogruppe des SDAs gedeutet werden, die weiter unten beschrieben wird. Die Bindungen zwischen benachbarten Kettensträngen führt letztendlich zu der Bildung von stark ellipsoiden Zehnerringen, bei denen eine Unterbrechung der Tetraeder-Verknüpfung durch zwei  $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ -Bindungen auftritt (Abbildung 4.7), so

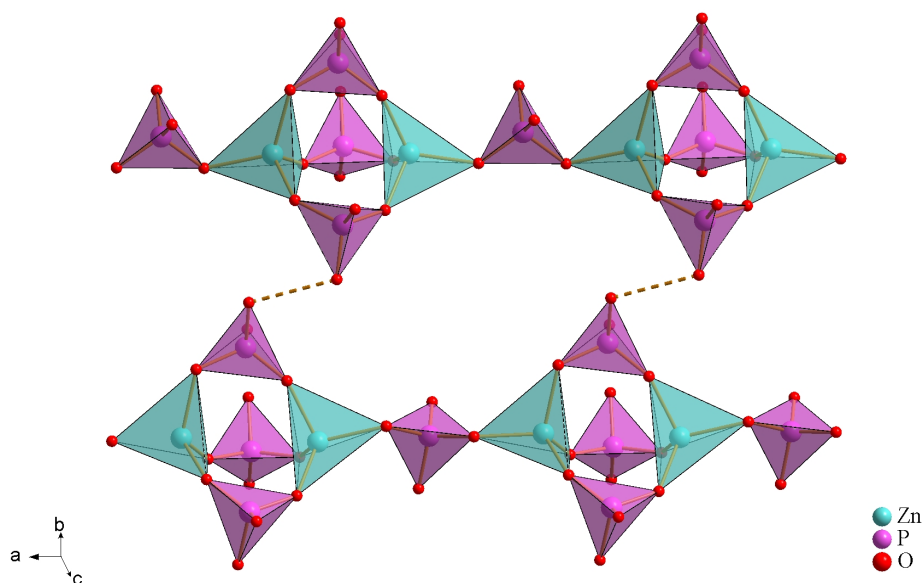


Abbildung 4.7 Kristallstruktur des UH-6. Bildung eines ellipsoiden Ringes durch  $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ -Bindungen.

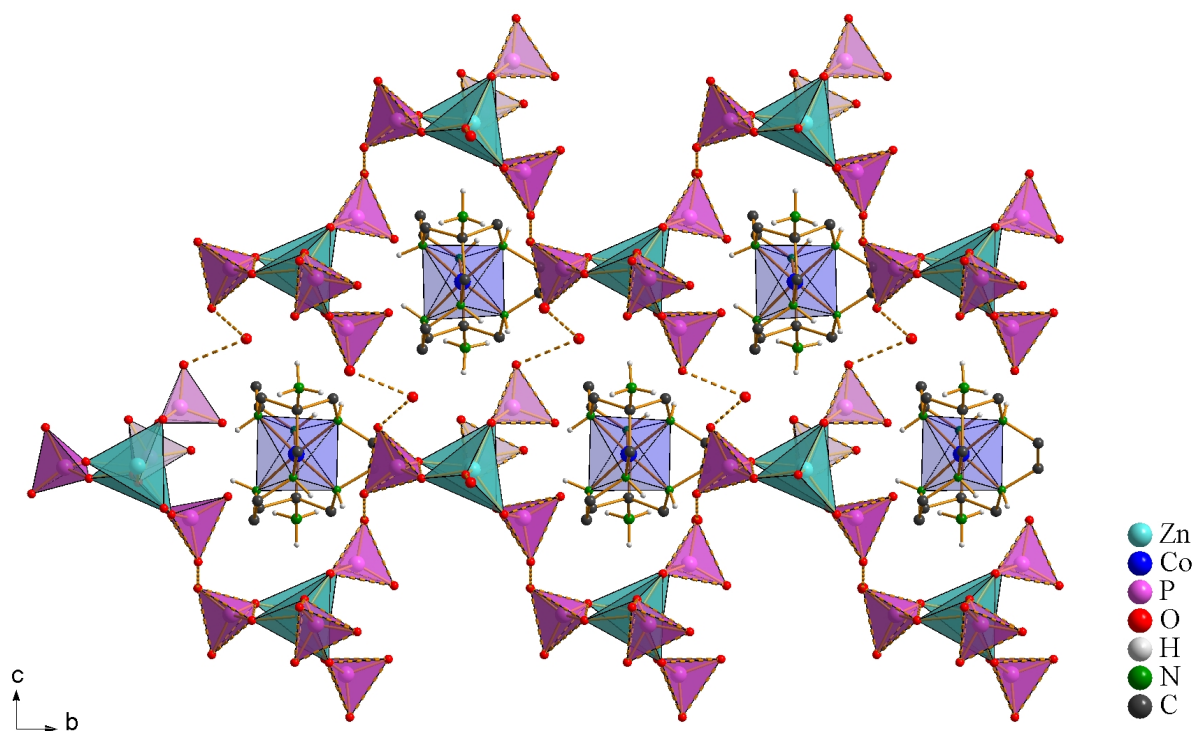


Abbildung 4.8 Kristallstruktur des UH-6. Verknüpfung der parallel zur a-Achse verlaufenden Ketten zu gewellten Schichtstrukturen.

dass die Gerüststruktur im erweiterten Sinne auch als eine Schichtstruktur beschrieben werden kann, bei der die stark gewellten Schichten untereinander dann durch Kristallwassermoleküle verbrückt sind (Abbildung 4.8). Für den Komplex ergibt sich aus dieser Verknüpfung, dass er im weiteren Sinne von einer Käfigeinheit eingeschlossen ist. Der Käfig wird dabei zum einen durch zwei der in Abbildung 4.7 gezeigten Zehnerringe aufgebaut, außerdem noch durch zwei weitere Zehnerringe, in denen das Kristallwassermolekül jeweils für eine Unterbrechung der Tetraederverknüpfung sorgt (Abbildung 4.9) sowie zwei Zehnerringe, bei denen eine regelmäßige

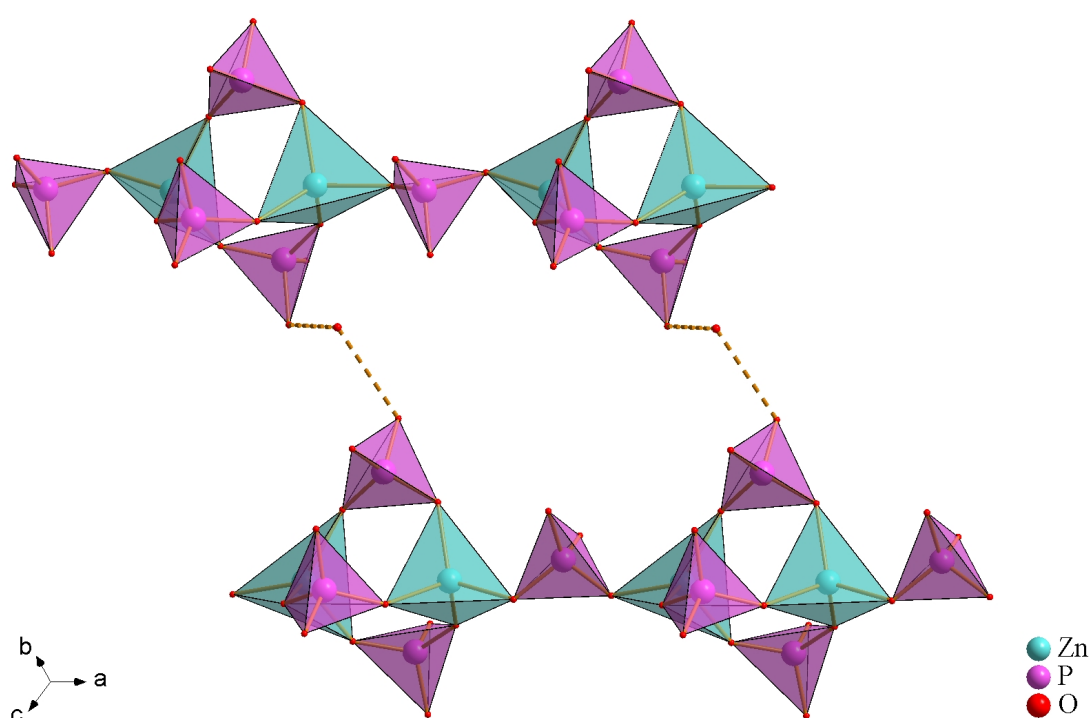


Abbildung 4.9 Kristallstruktur des UH-6. Bildung eines Ringsystems durch verknüpfende Kristallwassermoleküle.

Unterbrechung der Tetraederverknüpfung durch zwei Kristallwassermoleküle und zwei  $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindungen erfolgt, wie Abbildung 4.10 (S. 104) zeigt.

Es wird im Folgenden deutlich, dass die stark strukturdirigierende Wirkung des Cobaltkomplexes im UH-6 durch die hohe Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen des SDAs und den Phosphatgruppen des anorganischen Gerüsts für diese käfigartige Umgebung sorgt, bei der neben den attraktiven Wechselwirkungen auch die Geometrie des organischen Liganden die Gerüststruktur mit beeinflusst. Unter den vorliegenden Synthesebedingungen ist der Komplex an beiden primären Aminogruppen protoniert, was sowohl generell die Möglichkeit für  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -

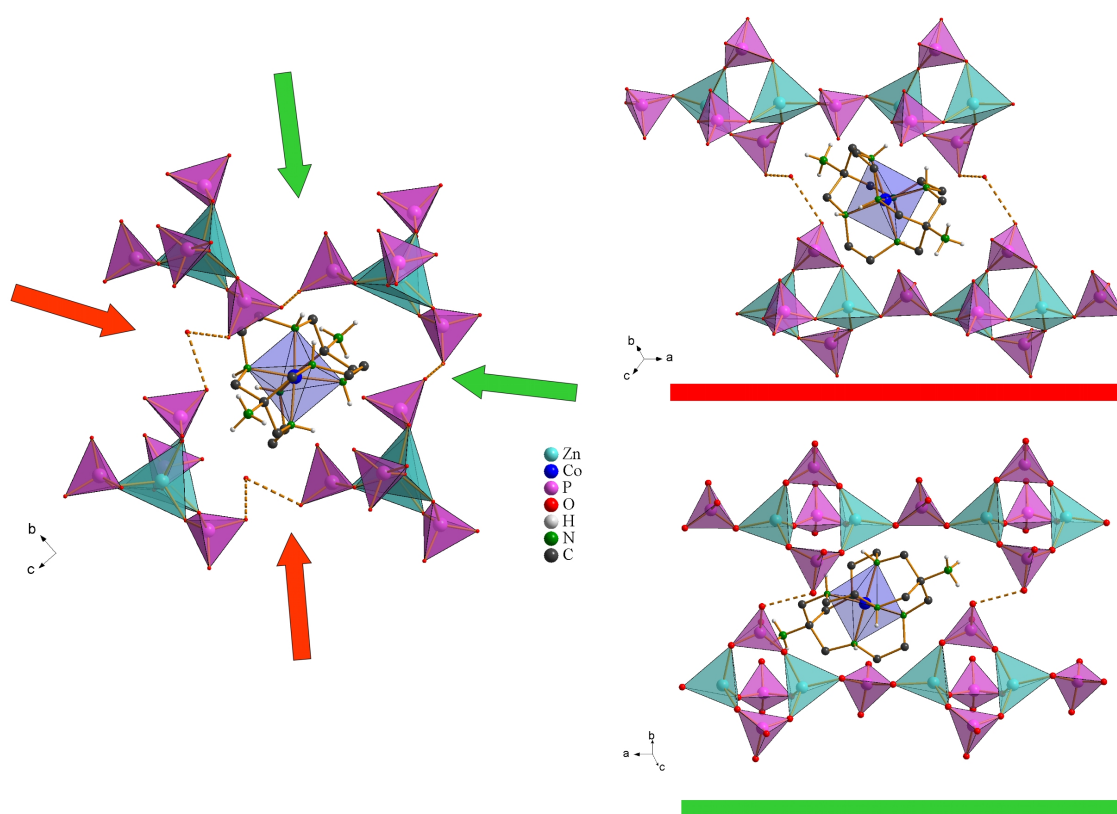


Abbildung 4.10 Kristallstruktur des UH-6. Käfigartige Umgebung des SDAs im UH-6. Die im linken Bild parallel zur Sichtfläche verlaufenden Ringstrukturen sind rechts hervorgehoben.

Bindungen erhöht als auch die Ladung des Komplexes steigert, so dass negative Gerüstladungen besser ausgeglichen werden können. Die Wirt-Gast-Wechselwirkung im UH-6 kann dabei als so stark angesehen werden, dass der SDA den Aufbau eines höherkondensierten Gerüsts (mit geringerer negativer Ladung) unterdrückt.

Als auffälligster Befund gilt hierbei, dass alle Aminogruppen Wechselwirkungen zum anorganischen Gerüst eingehen, wobei die Stärke der jeweiligen Bindungen recht unterschiedlich ausfällt. Die Aminogruppen jeder *en*-Einheit bilden Wasserstoffbrücken zu Gerüstsauerstoffatomen aus, die an unterschiedliche Phosphatgruppen gebunden sind. Hierbei handelt es sich um zwei Phosphattetraeder der Käfigeinheit sowie die überbrückende Phosphatgruppe. Das Sauerstoffatom O15 dieser Phosphatgruppe geht Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen von N1 und N4 ein (Abbildung 4.11). Weitere Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen O4 und den Aminogruppen von N2 und N5 ausgebildet (Abbildung 4.12), während die Stickstoffatome N3 und N6 über ihre Wasserstoffatome einfache



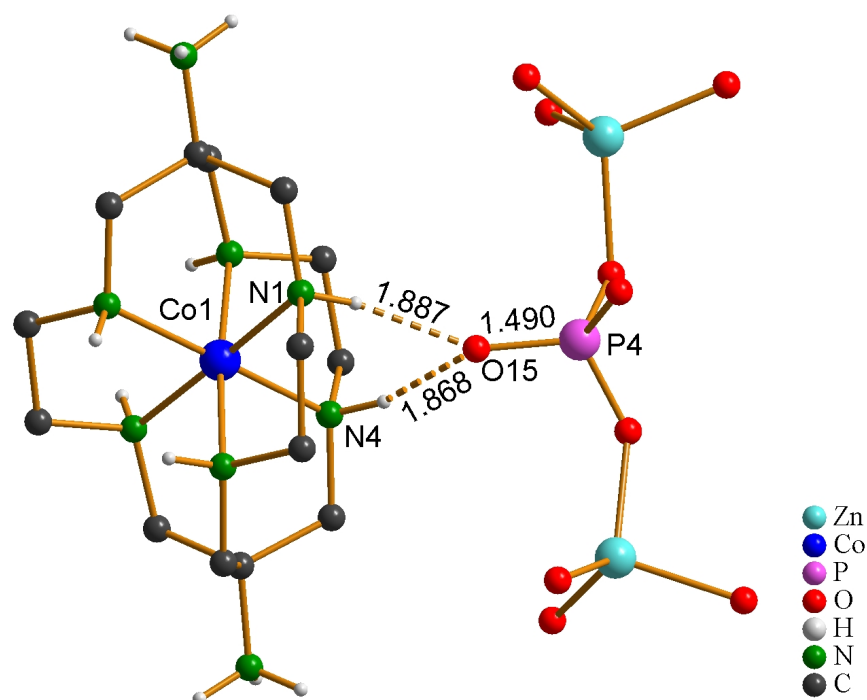


Abbildung 4.11 Umgebung des SDA im UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N4 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

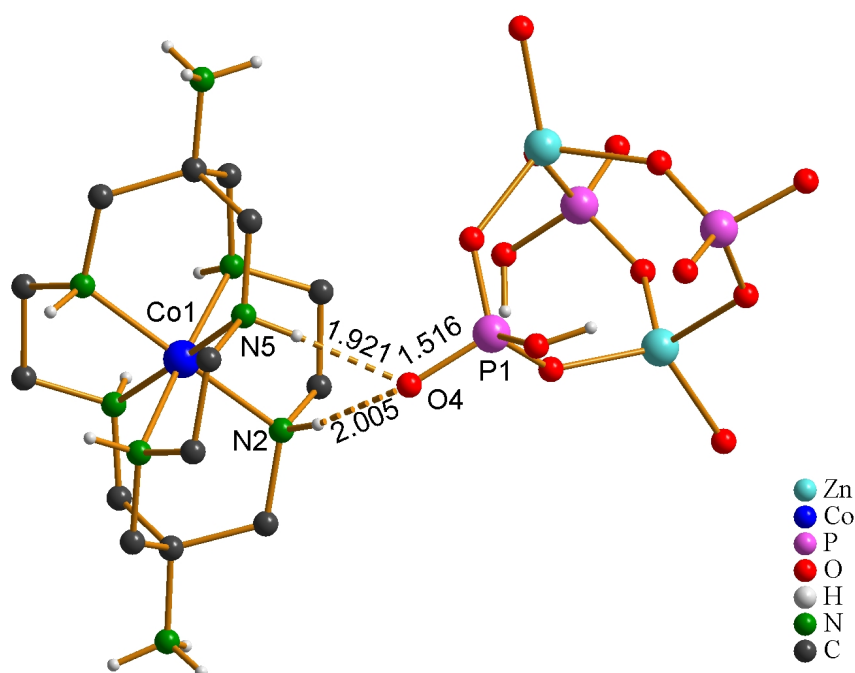


Abbildung 4.12 Umgebung des SDA im UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N2 und N5 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

Brückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O8 und O9 eingehen (Abbildung 4.13, S. 106). Die Wechselwirkung zwischen O9 und N6 ist mit einer Länge des  $\text{NH}\cdots\text{O}-\text{P}$ -Kontakts von 2.327 Å bereits als eher schwach anzusehen. Dies ist zu erklären, wenn man berücksichtigt, dass das Sauerstoffatom O9

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

zwischen Zn2 und P2 gebunden ist und als Protonenakzeptor weniger geeignet ist als ein terminales Sauerstoffatom. Zum Sauerstoffatom O8 ist hier nochmals zu erwähnen, dass es selber bereits protoniert ist und neben der Wechselwirkung mit der entsprechenden Aminogruppe noch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom O11 eingeht.

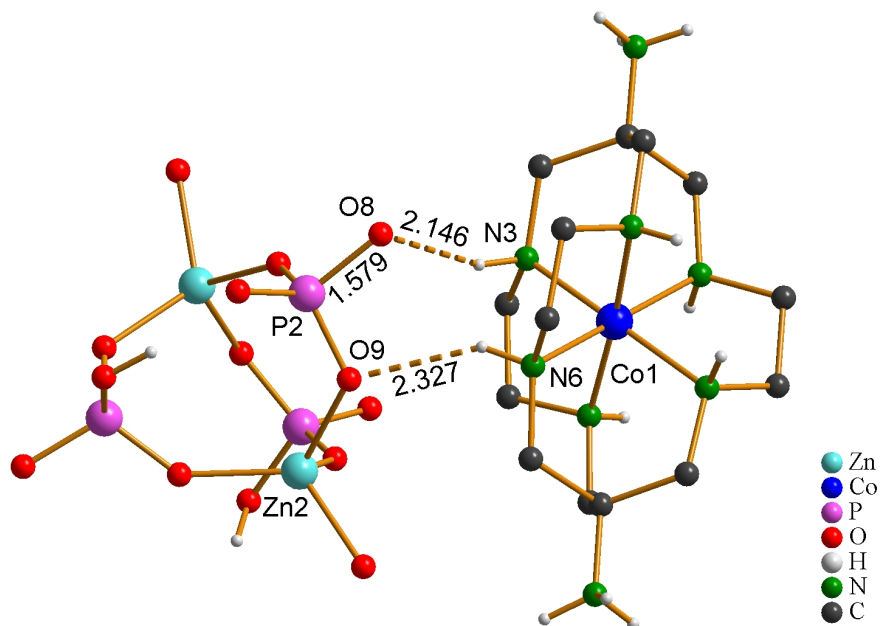


Abbildung 4.13 Umgebung des SDA im UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N3 und N6 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

Die primäre Aminogruppe des Stickstoffatoms N7 an der „Spitze“ des Komplexes zeigt Wechselwirkungen zu Gerüstsauerstoffatomen mit unterschiedlicher Stärke (Abbildung 4.14). Eine mit 1.781 Å relativ kurze Wasser-

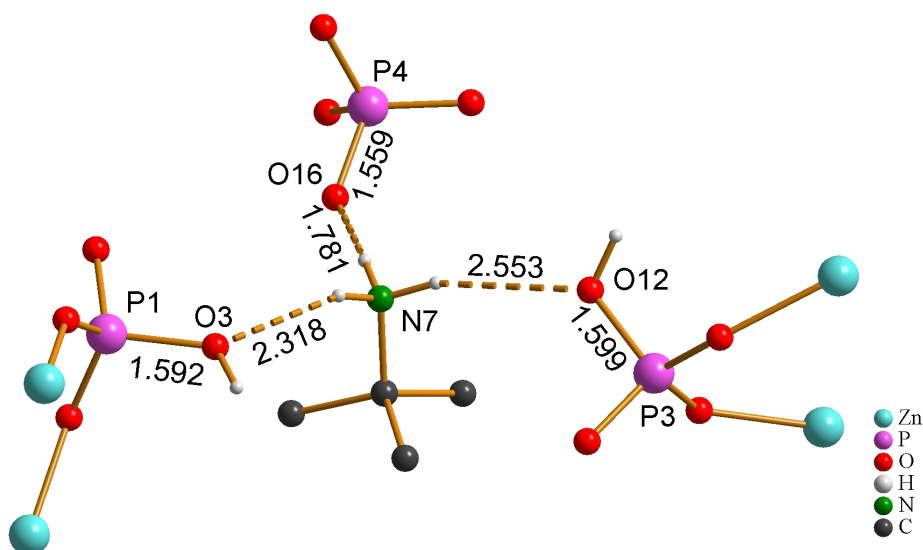


Abbildung 4.14 Umgebung der primären Aminogruppe des N7 im UH-6. Abstände in Å angegeben.



stoffbrückenbindung wird zum terminalen Sauerstoffatom O16 der überbrückenden Phosphatgruppe ausgebildet, wie bereits oben erwähnt wurde. Eine deutlich schwächere Bindung liegt zwischen O3 und der Aminogruppe vor. Da O3 allerdings selbst protoniert vorliegt, ist diese Tatsache nicht ungewöhnlich. Der  $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Abstand zu O12 ist mit 2.553 Å demgegenüber sehr lang. Obwohl auch O12 protoniert ist, scheint die Wechselwirkung fast zu vernachlässigen sein, wie die durchgeführten Bond-valence-Rechnungen zeigen werden. Die drei Wasserstoffbrückenbindungen, die von der anderen primären Aminogruppe gebildet werden, weisen im Gegensatz zu N7 annähernd gleiche Bindungslängen auf (Abbildung 4.15). Zwei der Bindungen werden zu den nicht protonierten Atomen O7 und O11 ausgebildet, während die dritte Bindung mit O1 eingegangen wird, das P1 und Zn4 verbindet. Betrachtet man die Lage des SDAs im Käfig genauer, so fällt auf, dass die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der *en*-Einheiten auf Positionen liegen, die einen möglichst großen Abstand zum Wirtgerüst aufweisen. Wie bereits in vergleichbaren Zincophosphaten gezeigt wurde,<sup>[35]</sup> befinden sich die relativ unpolaren aliphatischen Gruppen in der Nähe von Fenstern oder Hohlräumen, was damit erklärt werden kann, dass von ihnen kaum attraktive Wechselwirkungen zum Gerüst eingegangen werden und damit sterische Faktoren einen möglichst großen Abstand zum Gerüst begünstigen bzw. dafür sorgen, dass das Gerüst entsprechend um diese voluminösen Gruppen kondensiert.

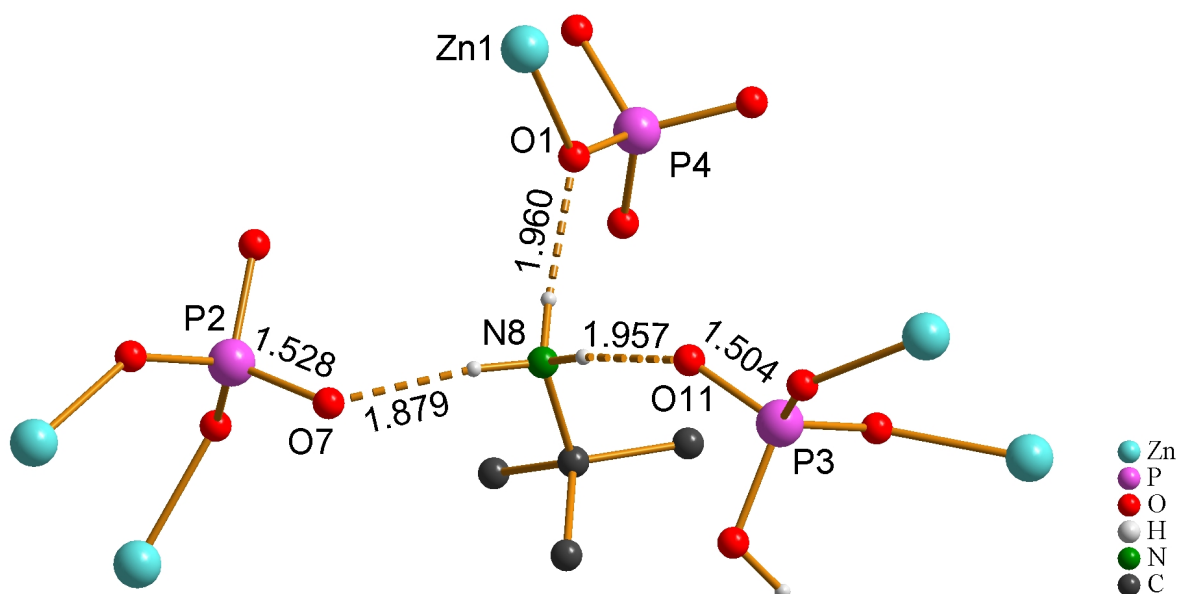


Abbildung 4.15  
in Å angegeben.

Umgebung der primären Aminogruppe des N8 im UH-6. Abstände

Der Einsatz von *Sarcophagin*-Komplexen in der strukturdirigierenden Synthese von Metallophosphaten erfolgte auch vor dem Hintergrund, die Konfiguration des Komplexes in den Verbindungen mit jener im reinen Komplexchlorid zu vergleichen, wobei hier u. U. die Wechselwirkungen zum anorganischen Gerüst eine Verzerrung des Koordinationspolyeders um das Zentralkation zur Folge haben können (vgl. Kap. 2.6.4). Als Kriterien hierfür werden die Torsionswinkel  $\phi$  herangezogen. Die Werte für  $\phi$  liegen im UH-6 zwischen  $54.3^\circ$  und  $55.7^\circ$  und sind damit im Vergleich zum  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  – hier wurden Werte von  $54.4^\circ$  bis  $54.7^\circ$  gemessen – quasi nicht verändert. Die Wechselwirkungen des SDAs mit der Wirtstruktur erfolgen demnach, ohne dass der Komplex seine Gerüststruktur merklich an die Umgebung anpassen muss.

Um abschließend die Richtigkeit der Bindungsverhältnisse im UH-6 zu überprüfen, wird eine Bond-valence-Rechnung durchgeführt, wobei zunächst nur die Bindungen zwischen Sauerstoff, Zink und Phosphor betrachtet werden. Die anzuwendenden Gleichungen sind in Kapitel 2.7 detailliert beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es kann zunächst festgestellt werden, dass für die Zink- und Phosphoratome die Werte mit einer gewissen Toleranz um die theoretischen Werte von 2 bzw. 5 liegen. Beim Vergleich der Werte für die Sauerstoffatome zeigen sich hingegen zunächst starke Schwankungen in den Werten und nur wenige kommen in die Nähe des Erwartungswertes von 2. In diesem Fall müssen zusätzliche Bindungen sowohl zu direkt gebundenen Protonen berücksichtigt werden als auch jene, die zu Protonen benachbarter Protonendonoren eingegangen werden.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.1 Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P im UH-6.

	Zn1	Zn2	P1	P2	P3	P4	Σ
O1	0.48					1.29	1.77
O2	0.52		1.31				1.83
O3			1.07				1.07
O4			1.31				1.31
O5		0.55	1.34				1.89
O6	0.52			1.37			1.89
O7				1.27			1.27
O8				1.11			1.11
O9		0.48		1.27			1.75
O10	0.55				1.31		1.86
O11					1.36		1.36
O12					1.05		1.05
O13		0.53			1.34		1.87
O14		0.54				1.40	1.94
O15						1.41	1.41
O16						1.17	1.17
Σ	2.07	2.10	5.03	5.02	5.06	5.27	

Zur Berechnung der Bindungsbeiträge werden zunächst nur O–H···O-Bindungen untersucht. Da Berechnungen anhand der O–H-Bindungen in Hydroxygruppen aufgrund der relativ unklaren Lage des Protons mit einem gewissen Fehler behaftet sind und außerdem in der durchgeführten Strukturanalyse nicht alle Protonen im Gerüst gefunden wurden, werden die entsprechenden O···O-Abstände zwischen Protonendonator und -akzeptor zur Berechnung herangezogen. Diese liefern gemäß der Parametrisierung von *Ferraris et al.*<sup>[113]</sup> die Valenzsummenbeiträge des Protonenakzeptors (Tabelle 4.2, S. 110). Der Wert für den Donor ergibt sich dabei, indem der Akzeptorwert vom theoretischen Wert 1 für eine O–H-Bindung abgezogen wird (Tabelle 4.3, S. 110). Obwohl nun die Valenzsummenbeiträge für die meisten Sauerstoffatome um den zu erwartenden Wert von 2 liegen, sind dennoch einige Atome weit davon entfernt.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.2 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $O^- \cdots H-O$ -Bindungen im UH-6.

	Übertrag aus Tab. 4.1	O3	O8	O12	OW1	$\Sigma$
O4	1.31				0.28	1.59
O7	1.27	0.28				1.55
O11	1.36		0.29			1.65
OW1				0.24		0.24

Tabelle 4.3 Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch  $O-H \cdots O^-$ -Bindungen im UH-6.

	Übertrag aus Tab. 4.1 und Tab. 4.2	O4	O7	O11	OW1	$\Sigma$
O3	1.07		0.72			1.79
O8	1.11			0.71		1.82
O12	1.05				0.76	1.81
OW1	0.24	0.72				0.96

Daher werden im letzten Schritt die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen des SDAs betrachtet. Es ist hier einschränkend zu erwähnen, dass in der Literatur Bond-valence-Betrachtungen für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen heteroatomaren Partnern nur sehr eingeschränkt durchgeführt wurden. Eine Ausnahme stellt dabei die Arbeit von *García-Rodríguez et al.* dar,<sup>[114]</sup> die sich mit den Bindungsverhältnissen zwischen  $NH_4^+$ -Kationen und entsprechenden Gegenanionen in Kristallstrukturen beschäftigt. Für die Bestimmung der Valenzsummenbeiträge im UH-6 werden die primären und sekundären Aminogruppen so behandelt wie  $NH_4^+$ -Kationen und die  $O \cdots N$ -Bindungslängen in die entsprechende Bond-valence-Gleichung eingesetzt (Tabelle 4.4). Die Stickstoffatome, die als Protonendonoren fungieren, werden in Tabelle 4.4 allgemein als  $N_1$  und  $N_2$  angegeben. Außerdem wurde parallel eine Berechnung durchgeführt, bei der die  $O \cdots H$ -Abstände zur Berechnung herangezogen wurden und durch Verwendung der Bond-valence-Gleichung für  $O \cdots H$ -Bindungen der Valenzsummenbeitrag berechnet wurde. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.4 aufgelistet. In diesem Falle ist einschränkend zu erwähnen, dass diese Gleichung für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen homoatomaren, in diesem Falle Sauerstoffatomen ermittelt wurde. Wie allerdings die beiden durchgeführten Rechnungen zeigen, werden für beide

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Fälle vergleichbare Werte für die Bindungswertsumme der Sauerstoffatome errechnet, die für fast alle Sauerstoffatome um den Wert 2 schwanken.

Tabelle 4.4 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^{\cdots}\text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-6.

	Übertrag aus Tab. 4.1 bis 4.3	$\text{N}_1$	$\text{N}_2$	$\Sigma$	Vergleichswerte anhand der $\text{O}^{\cdots}\text{H}$ -Bindungen
O1	1.77	0.17		1.94	1.94
O2	1.83			1.83	1.84
O3	1.79	0.08		1.87	1.90
O4	1.59	0.21	0.16	1.96	1.93
O5	1.89			1.89	1.89
O6	1.89			1.89	1.90
O7	1.55	0.23		1.78	1.74
O8	1.82	0.13		1.95	1.95
O9	1.75	0.09		1.84	1.85
O10	1.86			1.86	1.87
O11	1.65	0.19		1.84	1.81
O12	1.81	0.04		1.84	1.89
O13	1.87			1.87	1.87
O14	1.94			1.94	1.93
O15	1.41	0.24	0.24	1.89	1.79
O16	1.17	0.30		1.47	1.39

Damit scheint die vereinfachte Behandlung der Aminogruppen als  $\text{NH}_4^+$ -Kationen gerechtfertigt zu sein und wird so auch für die anderen in dieser Arbeit beschriebenen Metallophosphate durchgeführt. Anhand der aus der Literatur bekannten Parameter<sup>[114]</sup> führt so eine tendenzielle Bestimmung der Valenzsummenbeiträge aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen mit Aminogruppen zu vernünftigen Werten. Im UH-6 bildet die einzige Ausnahme dabei weiterhin das Atom O16, für das nur ein Bond-valence-Wert von 1.39 bestimmt werden konnte. Somit wäre es möglich, dass O16 partiell protoniert vorliegt, was allerdings bereits wegen eines fehlenden potentiellen Protonendonors ausgeschlossen werden konnte. In diesem Fall scheint die Bond-valence-Rechnung die Realstruktur nicht bestätigen zu können. Das Kristallwassermolekül OW1 weist einen Bond-valence-Wert von 0.96 auf. Da

es allerdings noch ein weiteres Wasserstoffatom besitzt, das keine Wasserstoffbrückenbindungen zu Gerüstsauerstoffatomen eingeht, kann für dieses Atom noch der Wert einer reinen O–H-Bindung von 1 addiert werden, so dass für OW1 ein Bond-valence-Wert von 1.96 resultiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Anwesenheit von primären Aminogruppen in der Struktur des SDAs dessen strukturdirigierende Eigenschaften in hohem Maße beeinflussen kann. Im Zincophosphat UH-6 zeigt sich dies deutlich daran, dass die primären Aminogruppen in vollem Umfang Wasserstoffbrückenbindungen zu anorganischen Precursoren eingegangen sind und letztendlich die Kristallstruktur mit beeinflusst haben.

### 4.1.2 Thermogravimetrie

Eine Probe des Zincophosphats UH-6 wurde mittels Thermogravimetrie untersucht, um die elementare Zusammensetzung zu überprüfen und die thermische Stabilität zu verfolgen. Dazu wurden 23.9 mg Produkt eingewogen und mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 °C/min auf 1000 °C aufgeheizt. Abbildung 4.16 zeigt den Kurvenverlauf, der vor allem drei auffällige Bereiche aufweist. Bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C kann eine leichte Gewichtsabnahme von ungefähr 2 Massen-% beobachtet werden. Diese kann dem im UH-6 gebundenen Kristallwasser zugeordnet werden, das allmählich entweicht. Ungewöhnlich ist dabei der langsame Masseverlust über einen

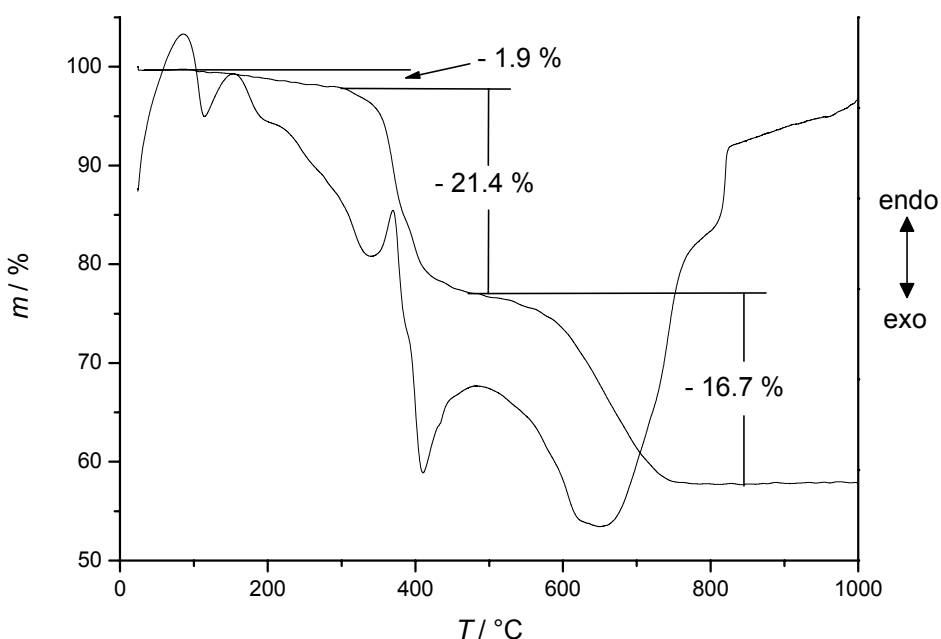


Abbildung 4.16 Thermogravimetrie von UH-6.

weiten Temperaturbereich. Üblicherweise geht das gebundene Kristallwasser Bindungen mit definierter Stärke zum anorganischen Wirtgerüst ein, welche dann auch in einem relativ schmalen Temperaturfenster gebrochen werden. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C findet im UH-6 eine fortschreitende Zersetzung des Zincophosphats statt, bis bei 500 °C zunächst kein weiterer Masseverlust eintritt. Der Zerfall in diesem Bereich wird hauptsächlich durch die Pyrolyse bzw. Abspaltung der Aminogruppen des SDA hervorgerufen, wie IR- und UV-vis-spektroskopische Messungen zeigen. Die zurückbleibenden Kohlenstoffreste in der Probe werden erst ab Temperaturen oberhalb von 500 °C vollständig oxidiert. Der Gesamtmasseverlust von 40.0 % bis ca. 750 °C ist durch die Abspaltung des Kristallwassers und des organischen Gerüsts alleine nicht zu erklären; deren prozentualer Anteil im UH-6 beträgt 36.9 %. Es werden wohl zusätzlich Kondensationsprozesse in der Phosphatstruktur unter Abspaltung von zusätzlichem Wasser ablaufen, während das Cobaltkation mit Luftsauerstoff zu einem Oxid reagiert. Alternativ ist es auch möglich, dass das Cobaltkation in die Zinkphosphatstruktur eingebaut wird und diese ebenfalls kondensiert. Auch die in Abbildung 4.17 dargestellte thermogravimetrische Messung des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrats zeigt einen ähnlichen Verlauf des Masseverlusts, der dort allerdings schon bei einer Temperatur von ca. 200 °C einsetzt und bereits unter 600 °C abgeschlossen ist. Hier ist außerdem nur eine geringe Plateaubildung um 400 °C zu beobachten, was auf eine deutlich geringere Stabilität gegenüber thermischen Zersetzungsprozessen hinweist. Dies unterstreicht zusätzlich, dass der Zerfall

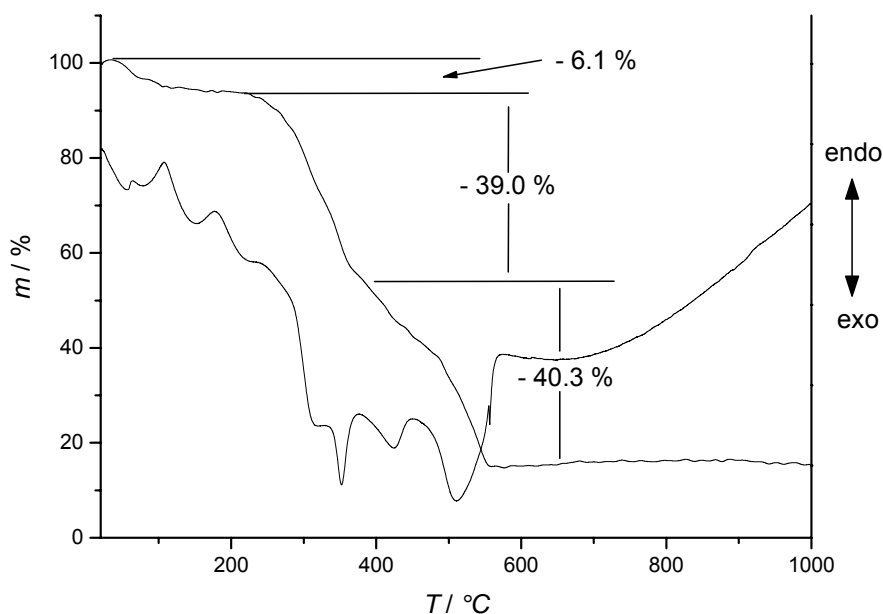


Abbildung 4.17 Thermogravimetrie des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrats.

des UH-6 mit der Zersetzung des SDAs (und des Kristallwassers) einsetzt, während eine Umstrukturierung des anorganischen Gerüsts erst bei höheren Temperaturen beginnt.

Die für das UH-6 bei Temperaturen um 300 °C und 500 °C beobachtbaren Stabilitäten gegenüber Zersetzungsprozessen können ein Hinweis auf metastabile Zwischenprodukte sein, die über Phasenumwandlungen entstanden sind. Um dies zu überprüfen, wurden weitere Proben des UH-6 in einer zugedeckten Porzellanschale im Ofen auf Temperaturen von 300 °C bzw. 500 °C geheizt. Die Temperaturerhöhung wurde wie bei der thermogravimetrischen Messung in Schritten von 5 °C/min durchgeführt; nach Erreichen der Endtemperatur wurde die Probe sofort aus dem Ofen genommen und an der Luft abgekühlt. Es wurden für die Temperaturbehandlung sowohl ein gemörsertes Produkt als auch gut ausgebildete Kristalle des UH-6 verwendet.

Die erste Probe wurde auf 300 °C erhitzt und zeigte nach dem Abkühlen eine leichte Grünfärbung, was auf eine beginnende Zersetzung des Zincophosphats und Bildung von Co–O-Einheiten hinweist. Eine weitere Probe wurde auf 500 °C erhitzt und lag anschließend in Form eines schwarzen Feststoffes vor. Die Färbung ist hauptsächlich dem noch vorhandenen Kohlenstoff zuzuordnen. Beide Proben wurden genau wie das ursprüngliche UH-6-Produkt mit den unten beschriebenen Messmethoden untersucht, wobei es zu gleichen Ergebnissen führte, wenn das temperaturbehandelte UH-6 anstatt als Pulver in Form von großen Kristallen eingesetzt wurde.

### 4.1.3 Röntgen-Pulverdiffraktogramm

Das Zincophosphat UH-6 wurde in verschiedenen Ansätzen synthetisiert. Dabei fiel immer ein gewisser Anteil an feinpulvrigen Nebenprodukten an, der mittels Aufschlämmen im Ultraschallbad oder Waschen in einer sauren Pufferlösung (pH-Wert 1.6) abgetrennt wurde. Vom isolierten UH-6 wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Die Messung erfolgte in Reflexion in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie. Auf Basis der Einkristallstrukturdaten wurde außerdem ein Pulverdiffraktogramm berechnet (Abbildung 4.18 unten). Es zeigt sich zunächst sehr deutlich die Phasenreinheit des Produkts, die durch die beschriebenen Trennverfahren



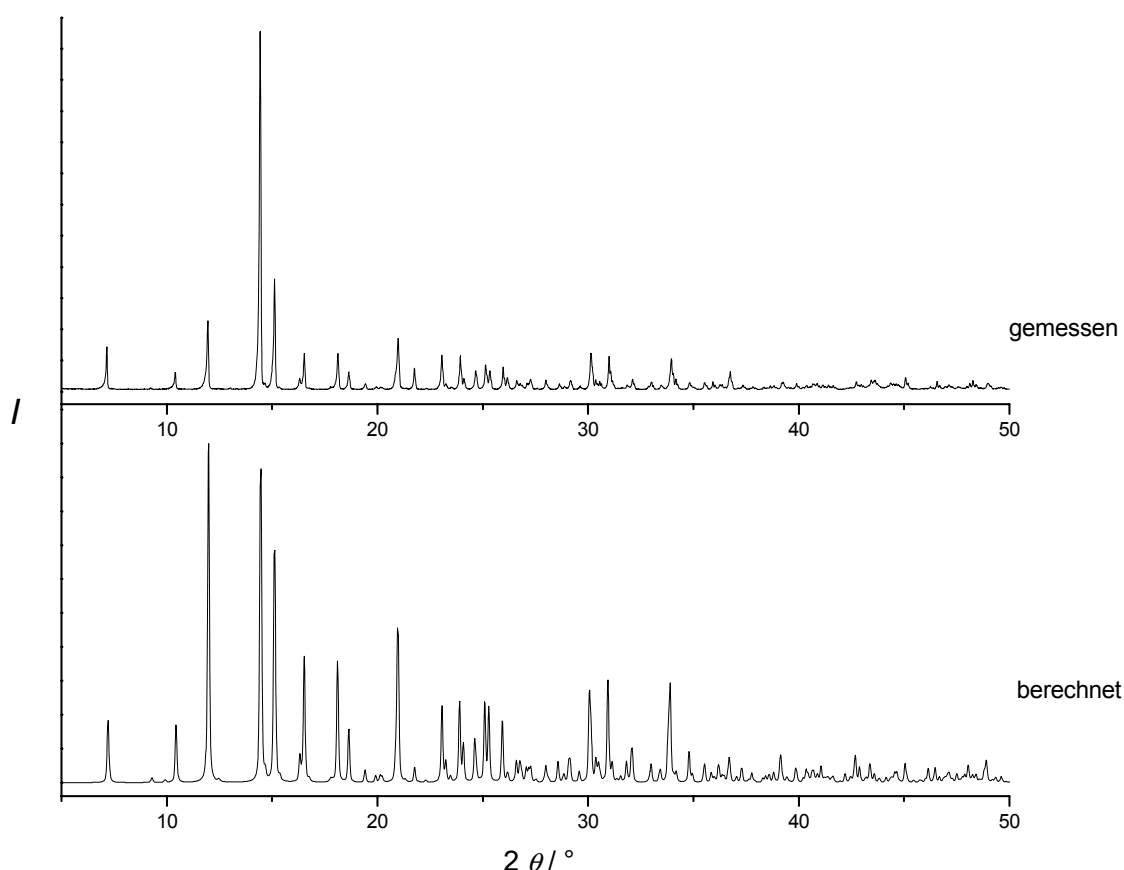


Abbildung 4.18 Röntgen-Pulverdiffraktogramm des UH-6. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten berechnet.

erzielt werden konnte. Außerdem liegt eine hohe Übereinstimmung der gemessenen Reflexlagen mit denen aus dem simulierten Diffraktogramm vor. Die teilweise vorliegenden Unterschiede in den Reflexintensitäten können auf Textureffekte zurückzuführen sein.

Wie in Kapitel 4.1.2 deutlich wurde, zeigt das UH-6 eine gewisse Stabilität gegenüber thermischer Zersetzung. Um mögliche zwischenzeitlich gebildete Abbauprodukte zu identifizieren, wurden die auf Temperaturen von 300 °C bzw. 500 °C erhitzten Proben nach dem Abkühlen röntgenographisch untersucht. Das Diffraktogramm der ersten Probe zeigt einen Verlauf, der sich von dem des UH-6 deutlich unterscheidet (Abbildung 4.19, S. 116). Allerdings treten die Reflexe immer noch bei ähnlichen Winkeln wie im UH-6 auf. Es scheint sich daher wohl um ein während des Heizens auftretendes Zwischenprodukt zu handeln, das von ähnlich niedriger Symmetrie ist wie das monoklin kristallisierende UH-6 und auch einen ähnlichen Kristallaufbau besitzt. Da bei diesen Temperaturen das Kristallwasser aus der Struktur entwichen ist, ist hier eine Neuordnung innerhalb der Kristalle denkbar, bei

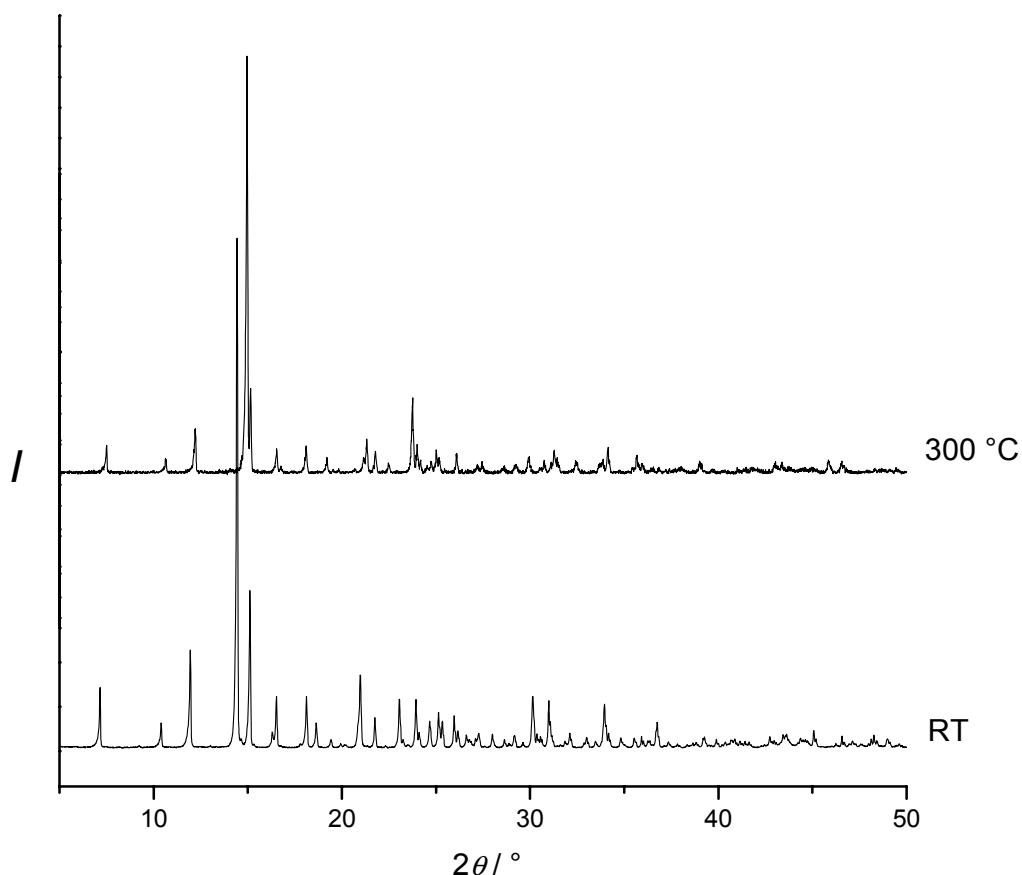


Abbildung 4.19 Röntgen-Pulverdiffraktogramme des unbehandelten UH-6 (unten) und der bis auf 300 °C erhitzten Probe (oben).

der diejenigen terminalen Sauerstoffatome der Phosphatgruppen, die im UH-6 noch in Wechselwirkung zum Kristallwasser standen, nach dessen Abspaltung Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Phosphatgruppen eingegangen sind. Interessanterweise zeigte sich für die Probe der ungemörserten Kristalle, dass sie nach der Behandlung bei 300 °C noch Polarisations-effekte aufwiesen und damit u. U. noch in Form von Einkristallen vorlagen. Um eine möglicherweise bestimmbare Kristallstruktur berechnen zu können, wurde ein einzelner Kristall isoliert und mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie vermessen. Hier waren die Reflexe auch bei ausreichend langer Messzeit nur von geringer Intensität, so dass eine Strukturlösung auf diesem Wege nicht möglich war. Dieses Problem könnte durch Rietveld-Verfeinerungen gelöst werden, bei denen eine Strukturlösung über die Auswertung des Pulverdiffraktogramms der Probe erfolgt.

Das Pulverdiffraktogramm der auf 500 °C erhitzten Probe zeigt nach dem Abkühlen nur noch einen für amorphe Verbindungen typischen Verlauf (Abbildung 4.20). Bei dieser Temperatur ist keine Kristallinität mehr vor-

handen, die Wirtstruktur ist zusammengebrochen. Möglicherweise ist ein amorphes Cobaltphosphat mit glasartiger amorpher Struktur entstanden.

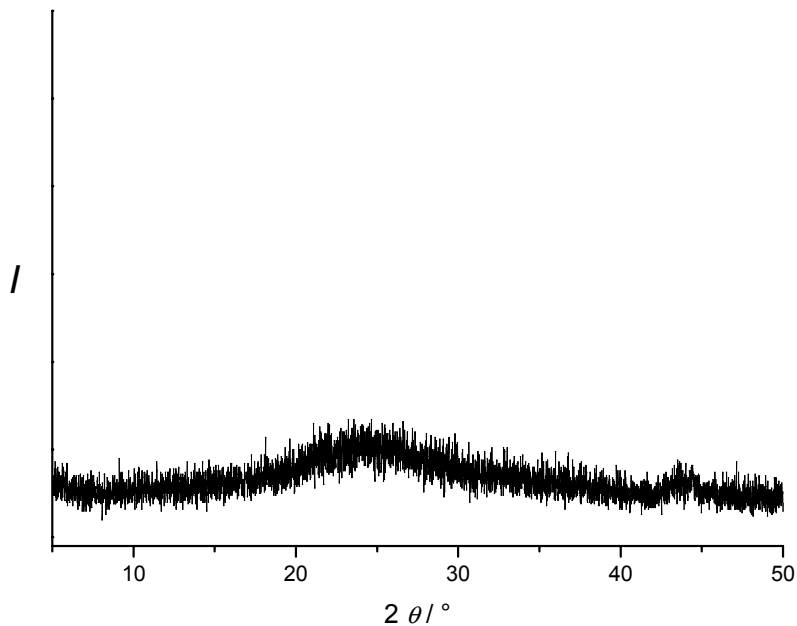


Abbildung 4.20 Röntgen-Pulverdiffraktogramm des bis auf 500 °C erhitzten UH-6.

### 4.1.4 IR-Spektrum

Das IR-Spektrum des UH-6 zeigt für das  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  charakteristische Banden, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des ebenfalls gemessenen  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrat deutlich macht (Abbildung 4.21). Es

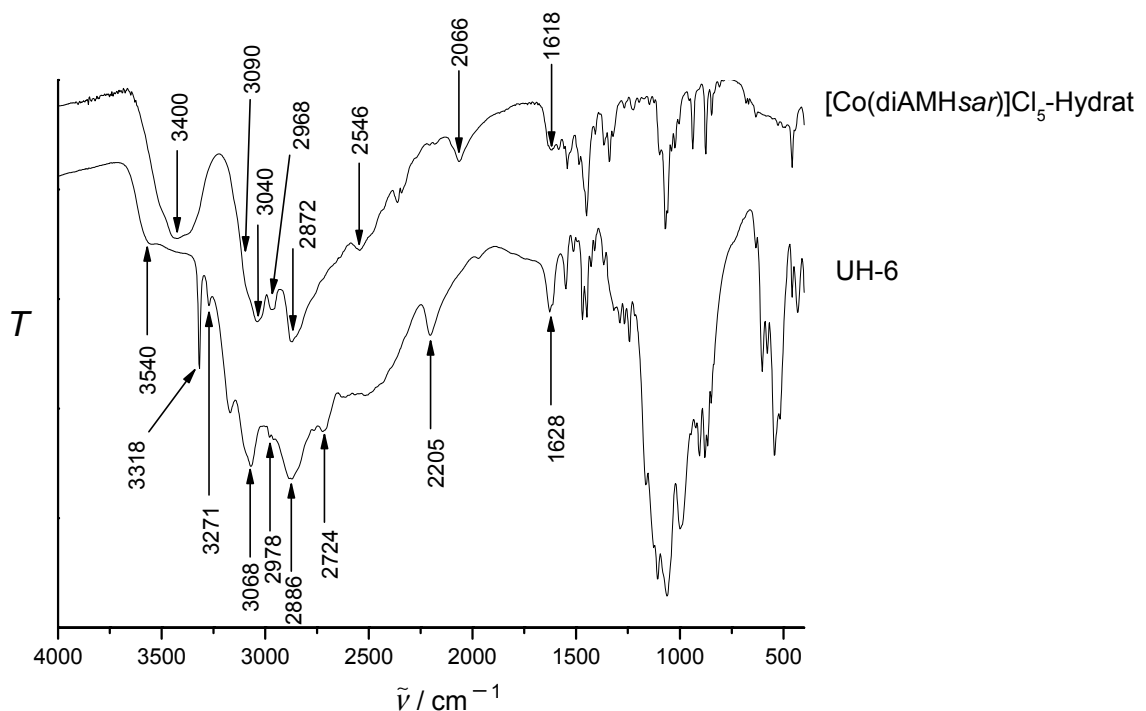


Abbildung 4.21 IR-Spektrum des UH-6.

zeigen sich dabei jedoch systematische Verschiebungen der Maxima. So konnte für das UH-6 die Bande bei  $3068\text{ cm}^{-1}$  der H–N-Valenzschwingung der primären protonierten Aminogruppe zugeordnet werden, im Komplexsalz liegt sie bei  $3040\text{ cm}^{-1}$ . Weitere Banden treten in beiden Verbindungen zwischen  $2724\text{ cm}^{-1}$  und  $2066\text{ cm}^{-1}$  auf. In diesem Bereich liegen typischerweise weitere N–H-Valenzschwingungen der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe in Ammoniumsalzen. Sie liegen im  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  bei  $2546\text{ cm}^{-1}$  und  $2066\text{ cm}^{-1}$ . Im UH-6 sind sie zu den höheren Wellenzahlen  $2724\text{ cm}^{-1}$  und  $2205\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Die Valenzschwingungen der sekundären Aminogruppen der *en*-Gruppen, die im  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  als schmale Schulter bei  $3090\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, scheinen von der Bande bei  $3040\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe zuzuordnen ist, überlagert zu sein. Die systematischen Verschiebungen der Valenzschwingungen von Aminogruppen zu höheren Wellenzahlen lassen sich mit den unterschiedlich starken Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Im Komplexsalz liegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aminogruppen und Chloridanionen vor, die stärker zu sein scheinen als die vergleichbaren Bindungen des SDA zu den Gerüstsauerstoffatomen im UH-6. Das bedeutet im Umkehrschluss eine Verstärkung der N–H-Bindungen im UH-6, so dass zur Anregung der Molekülschwingungen höhere Energie nötig ist.

Die H–N-Deformationsschwingungen erfolgen im Bereich um  $1600\text{ cm}^{-1}$  und nehmen in beiden Verbindungen vergleichbare Werte an, da bei Deformationsschwingungen nur eine Änderung der Bindungswinkel und nicht der Bindungslängen erfolgt. Die C–H-Valenzschwingungen, die im Komplexsalz bei  $2872\text{ cm}^{-1}$  und  $2968\text{ cm}^{-1}$  auftreten, zeigen im UH-6 wiederum eine Verschiebung zu  $2886\text{ cm}^{-1}$  und  $2978\text{ cm}^{-1}$ , wobei letztere Bande im UH-6 nur als schmale Schulter zu messen ist. Die breiten Banden um  $3400\text{ cm}^{-1}$  im Komplexsalz und  $3540\text{ cm}^{-1}$  im UH-6 können als Nachweis von Kristallwassermolekülen gesehen werden. Im Vergleich zum  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  ist die Absorption im UH-6 relativ gering, da hier der Kristallwasseranteil kleiner ist. Ungewöhnlich sind die sehr scharfen Banden, die in dem Zincophosphat bei  $3318\text{ cm}^{-1}$  und  $3271\text{ cm}^{-1}$  gemessen wurden. Sie treten in einem Bereich auf, in dem O–H-Valenzschwingungen beobachtet werden und scheinen dementsprechend auch den Hydroxygruppen des anorganischen Gerüsts zuzuordnen zu sein.

Die im Gegensatz zu der breiten Kristallwasserbande bei geringerer

Wellenzahl auftretenden Banden sind dabei ein Zeichen, dass die entsprechenden O···H-Wasserstoffbrückenbindungen der Wirtstruktur stärker sind als jene, die im Kristallwassermolekül für die breite Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich ist. Im UH-6 überdecken die sehr intensiven Banden um  $1000\text{ cm}^{-1}$ , die dem Phosphatgerüst zuzuordnen sind, teilweise die charakteristischen Schwingungen des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ , die dennoch im fingerprint-Bereich identifiziert werden können.

Eine auf  $300\text{ °C}$  erhitzte Probe zeigt nach dem Abkühlen ein ähnliches Spektrum wie die unbehandelte UH-6-Probe (Abbildung 4.22). Allerdings zeigen sich hier teilweise geringe Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies ist ein weiterer Beleg für die Annahme, dass bei den hohen Temperaturen ein Zusammenrücken der Bestandteile des anorganischen Gerüsts stattgefunden hat und die terminalen Sauerstoffatome daher kürzere Abstände zum Komplex aufweisen. Dadurch werden die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen verstärkt und die N–H-Bindungen in gleichem Maße geschwächt. Damit sind für die N–H-Valenzschwingungen geringere Energien nötig als im UH-6. Die Abspaltung des Kristallwassers kann an dem Verschwinden der breiten Bande um  $3540\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden. Die Zersetzung des SDAs bei einer Temperatur von  $500\text{ °C}$  kann ebenfalls infrarotspektroskopisch nachvollzogen werden (Abbildung 4.22). Das

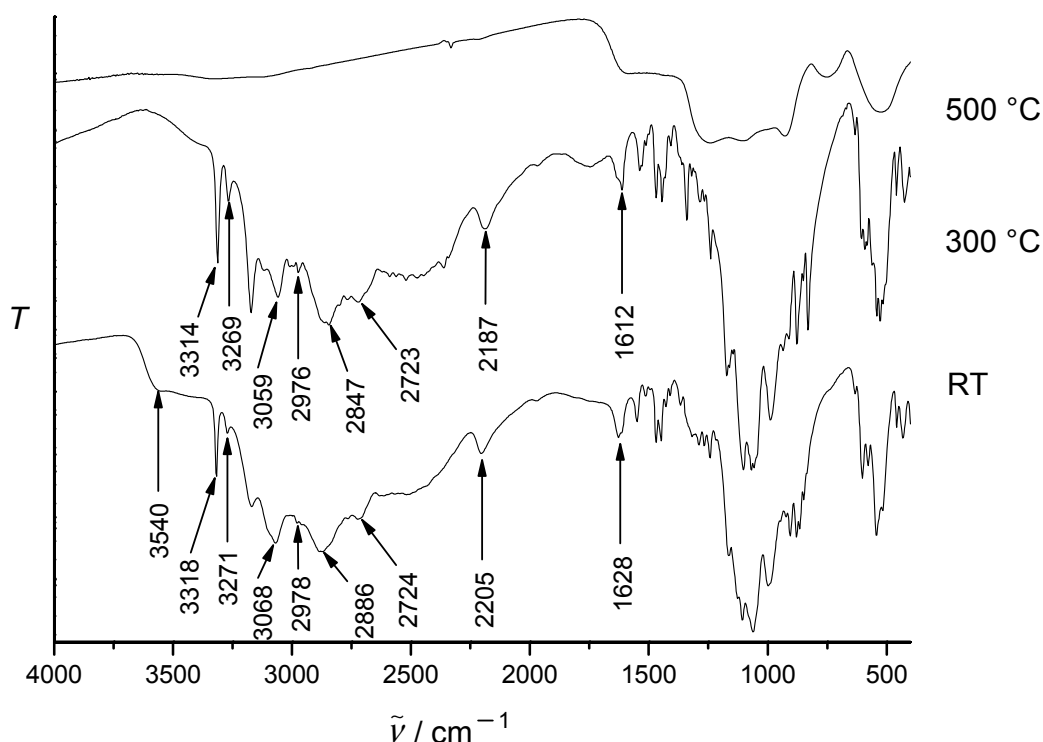


Abbildung 4.22 IR-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-6.

Spektrum zeigt im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  keinerlei Banden, die Amino- oder Alkylgruppen zugeordnet werden können. Die schwache Bande um  $3300\text{ cm}^{-1}$  wird wohl durch noch vorhandene Hydroxygruppen im Phosphatgerüst hervorgerufen. Weitere Banden tauchen zwischen  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  auf und sind ebenfalls Schwingungen der Phosphatphase zuzuordnen. Die starke Verbreiterung ist ein Hinweis auf die amorphe Struktur des Produkts, in dem keine genau definierten Bindungsverhältnisse vorliegen, so dass Anregungen zu Schwingungen über einen breiteren Bereich erfolgen als in kristallinen Verbindungen.

### 4.1.5 UV-vis-Spektrum

Vom Zincophosphat UH-6 wurde ein UV-vis-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 4.23 zu sehen ist. Als Referenzspektrum dient das UV-vis-Spektrum des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  (Abbildung 4.23). Charakteristisch für  $[\text{CoN}_6]^{3+}$ -Komplexe sind die beiden Banden, die im Allgemeinen in den Bereichen um  $475\text{ nm}$  bzw.  $345\text{ nm}$  beobachtet werden. Sie können den Elektronenübergängen  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$  bzw.  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$  im oktaedrischen Ligandenfeld zugeordnet werden, wobei durch die  $D_3$ -Symmetrie des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplexes eine Feinaufspaltung resultiert, die hier aber nicht nachgewiesen werden kann. Im Falle des UH-6 finden die Übergänge bei  $472\text{ nm}$  und  $345\text{ nm}$  statt. Die Werte stimmen exakt mit denen im reinen  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  überein. Damit werden die in Kapitel 4.1.1

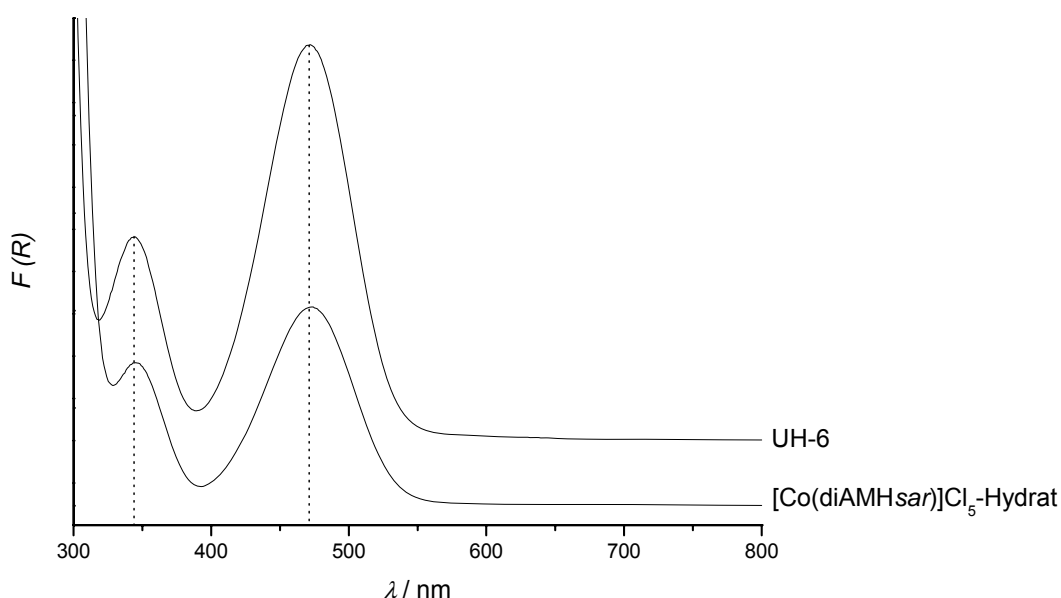


Abbildung 4.23 UV-vis-Spektrum von UH-6.

beschriebenen ähnlichen Koordinationssphären des Zentralkations bestätigt, da in beiden Verbindungen vergleichbare Orbitalaufspaltungen vorliegen. Außerdem ist das umgebende Kristallfeld, das vor allem durch den Abstand der elektronegativen Sauerstoffatome vom Komplex und damit auch vom Zentralkation bestimmt wird, ähnlich stark wie jenes, das im  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  durch die Chloridanionen bewirkt wird. Entgegengesetzte Beobachtungen wurden bei vergleichbaren Zincophosphaten gemacht, bei denen  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe als SDAs eingesetzt wurden.<sup>[35]</sup> Hier traten Blauverschiebungen zu niedrigeren Wellenlängen auf, die mit einer größeren Ligandenfeldaufspaltung als Folge der Wechselwirkung mit dem anorganischen Gerüst beschrieben wurden. Außerdem besitzt das  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kation verglichen mit dem käfigartigen  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex eine höhere Flexibilität, so dass die Lage der Amin-Liganden etwas stärker schwanken kann und sich leicht geänderte Orbitalaufspaltungen ergeben. Wie in Kapitel 4.1.1 bereits erwähnt, verringert die Käfigstruktur im  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex diese Freiheit.

Betrachtet man das Spektrum der zuvor auf 300 °C erhitzten UH-6-Probe (Abbildung 4.24), zeigt sich hier eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen (467 nm und 344 nm). Wie schon oben erwähnt wurde, scheint nach der Abspaltung des Kristallwassers ein Zusammenrücken der Bestandteile der Wirtstruktur eingesetzt zu haben. Dabei könnten auch die terminalen Sauerstoffatome, die Wasserstoffbrückenbindungen zum Komplex

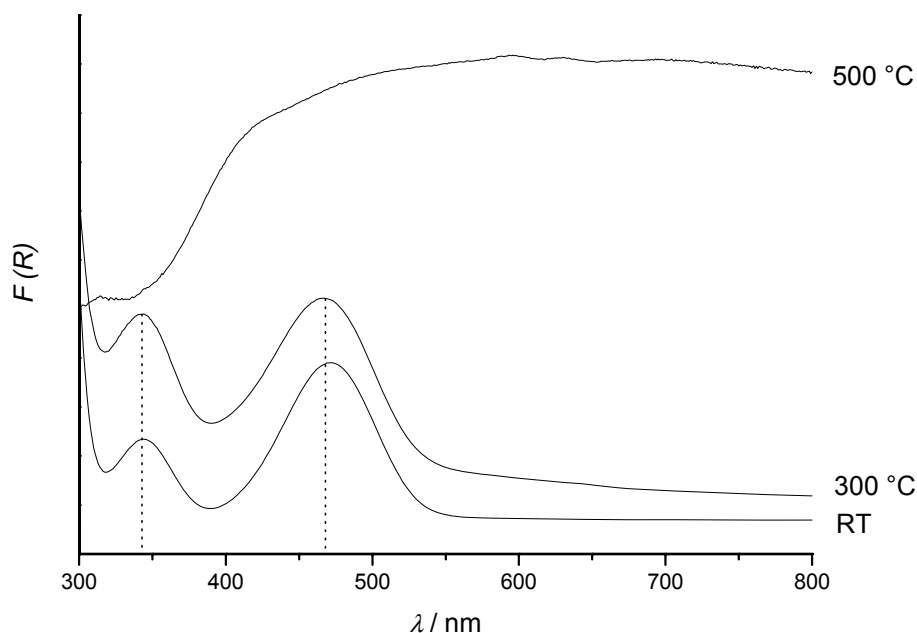


Abbildung 4.24 UV-vis-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-6.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

---

eingehen, diesem näher kommen. Das daraus resultierende größere Kristallfeld könnte schließlich eine etwas größere Aufspaltung der Energieniveaus bewirken.

Nach der Behandlung bei 500 °C liegt die Probe des UH-6 als schwarzes Pulver vor. Erwartungsgemäß sollte dieses über den gesamten gemessenen Spektralbereich absorbieren. Dies kann in Abbildung 4.24 verfolgt werden. Es ist damit nicht mehr möglich, auf Bindungsverhältnisse des Cobaltkations im Produkt zu schließen.



## 4.2 Das Zincophosphat UH-8

### 4.2.1 Kristallstruktur des UH-8

Nach dem erfolgreichen Einsatz des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  in der Synthese des Zincophosphats UH-6 wurde der verwandte Cobaltkomplex  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  unter vergleichbaren Bedingungen eingesetzt. Es sollte u. a. untersucht werden, inwieweit die beiden Komplexe ähnliche Topologien der Zincophosphate generieren und ob als Konsequenz Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen geschlossen werden können. Die Reaktion führt zur Bildung des Zincophosphats UH-8, das in Form von orangefarbenen stäbchenförmigen Kristallen anfiel (Abbildung 4.25). Diese waren sehr dünn, so dass eine Isolierung geeigneter Einkristalle und die darauf folgende röntgenographische Messung mit Schwierigkeiten verbunden waren. Aus diesem Grund kann hier auch keine eindeutige Summenformel des UH-8 angegeben werden. Das Produkt fiel außerdem nur als Nebenprodukt einer weißen pulverförmigen Probe an, von der es quantitativ nicht getrennt werden konnte. Die geringe Kristallgröße erschwerte eine Strukturanalyse mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie.

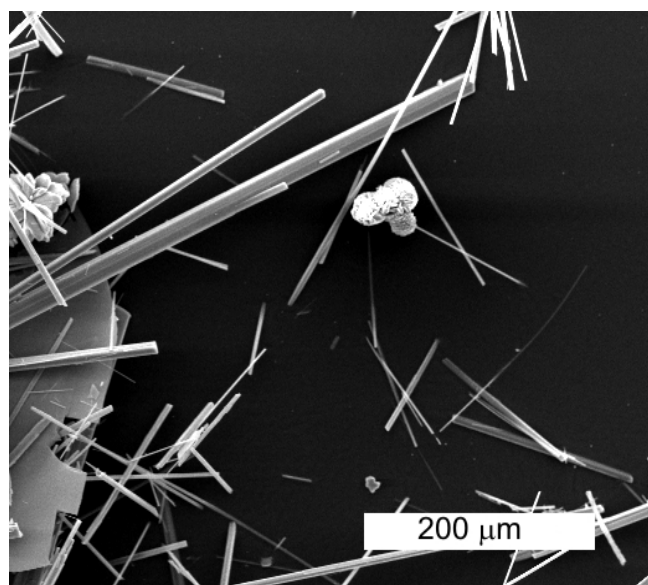


Abbildung 4.25 REM-Aufnahme der stäbchenförmigen UH-8-Kristalle.

UH-8 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 8.913(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.061(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.092(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.19(1)^\circ$ ,  $\beta = 85.55(1)^\circ$  und  $\gamma = 78.01(1)^\circ$ . Das Zincophosphat besteht aus einer Raumnetzstruktur mit kanalförmigen Hohlräumen, in denen beide

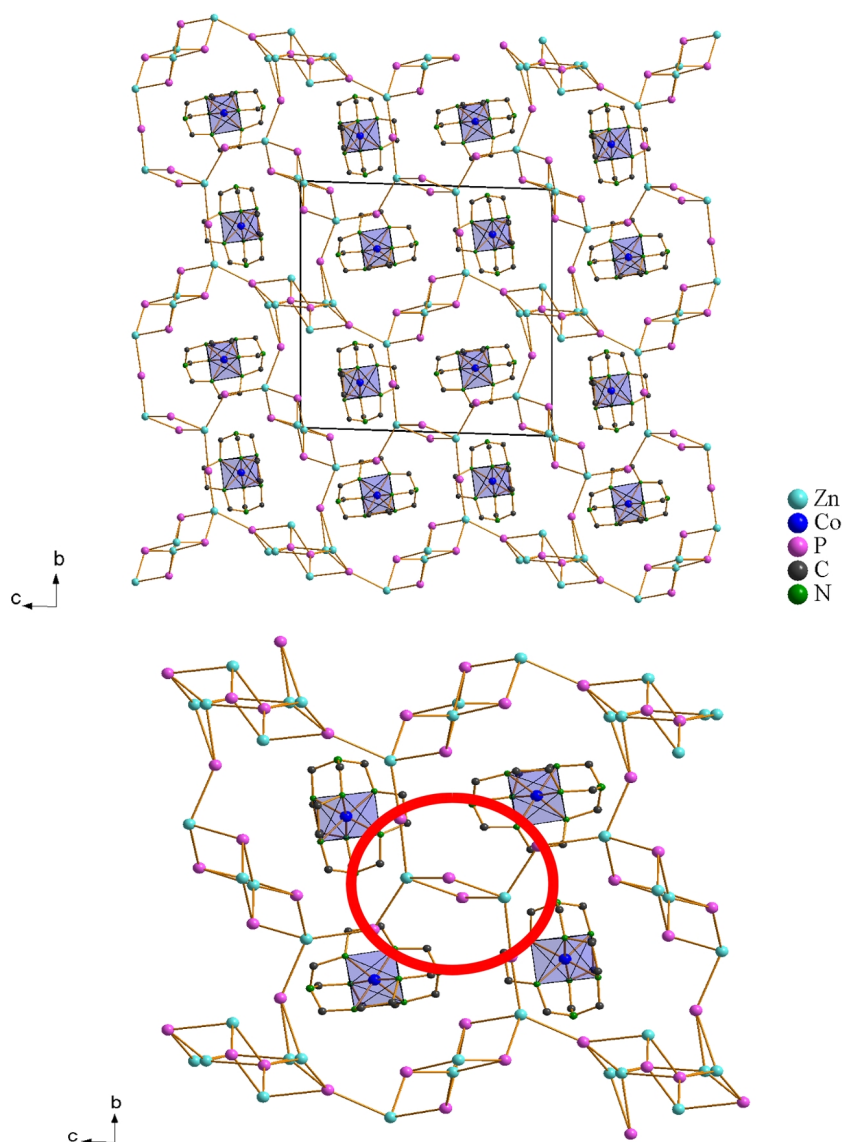


Abbildung 4.26 Kristallstruktur des UH-8. Darstellung der Elementarzelle (oben) und Verknüpfung der Komplexkationen (unten).

Enantiomere des  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  eingelagert sind (Abbildung 4.26 oben). Diese stehen durch Fenster in den Kanälen teilweise in Kontakt, wodurch sich ein ringartiges Motiv bildet (Abbildung 4.26 unten). Das Wirtgerüst ist teilweise unterbrochen.

Die asymmetrische Baueinheit ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Sie wird durch sieben Zinkatome und zehn Phosphattetraeder aufgebaut, wobei das Atom Zn6 fehlgeordnet und in die Positionen Zn6A und Zn6B aufgesplittet ist. Außerdem sind die Atompositionen Zn6A, Zn6B, Zn7 und P10 nur partiell besetzt. Die diese Atome umgebenden Sauerstoffatome O36 bis O39 und O41 wurden in der Strukturverfeinerung halbbesetzt. Die hohe Rest-

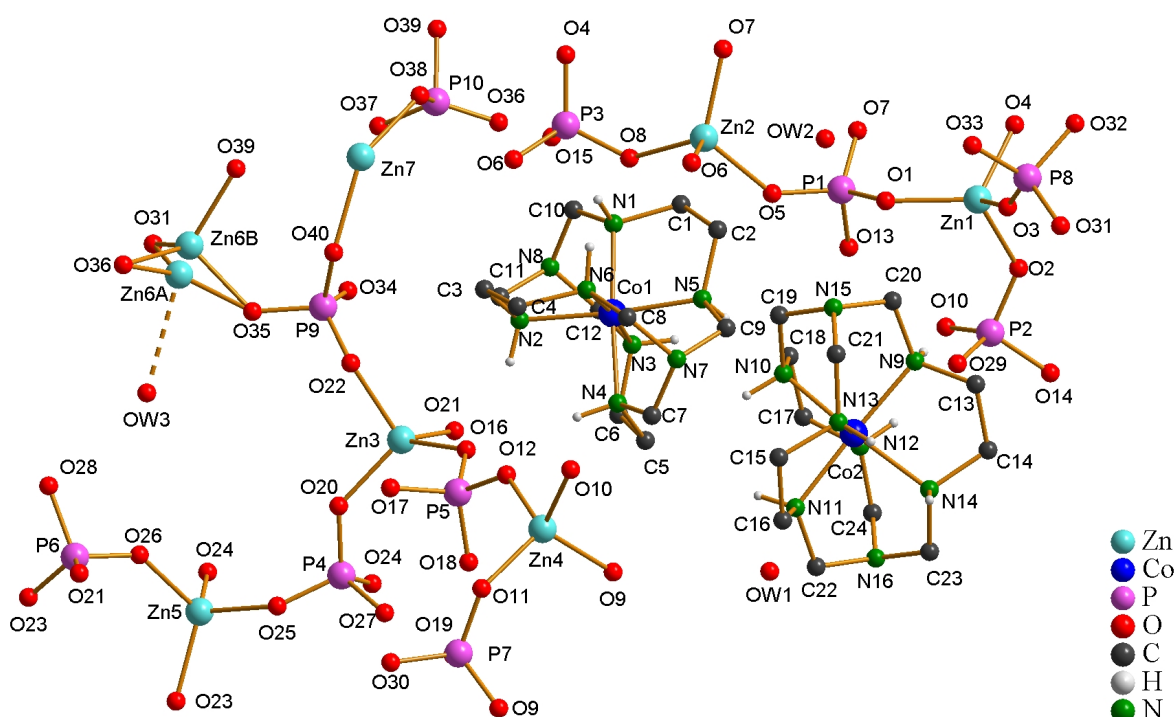


Abbildung 4.27 Kristallstruktur des UH-8: die asymmetrische Baueinheit. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

elektronendichte von  $2.47 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , die in dem Bereich der fehlgeordneten und nur partiell besetzten Atompositionen beobachtet wird, deutet auf die Existenz von Kristallwassermolekülen hin und wird weiter unten diskutiert. Die Wasserstoffatome wurden an die benachbarten Kohlenstoff- und Stickstoffatome herangerechnet und mit diesen zusammen verfeinert. Alle Kohlenstoff-, Stickstoff-, Zink-, Cobalt- und Phosphoratome wurden anisotrop verfeinert, lediglich die halbbesetzte Lage des P10 wurde isotrop verfeinert. Außerdem konnten nur die Sauerstoffatome O1 bis O29 anisotrop verfeinert werden.

Ein ungewöhnliches Bindungsverhältnis liegt zwischen den Atomen P8 und O3 vor, hier ergab die Strukturanalyse einen Abstand von lediglich  $1.363 \text{ \AA}$ ; dieser Wert ist wahrscheinlich durch die schlechte Kristallqualität bedingt. So weisen z.B. die P–O-Bindungen zu allen Sauerstoffatomen um P8 hohe Standardabweichungen auf, was die Bindungsverhältnisse in der Phosphatgruppe insgesamt relativiert. Die Bindungen des Atoms P9 zu den umgebenden Sauerstoffatomen sind relativ kurz und führen zu ungewöhnlich hohen Bond-valence-Werten, die weiter unten beschrieben werden. Da die thermischen Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome O34, O35 und O40 und, wie beim P8 auch, die Standardabweichungen der P–O-Bindungslängen sehr hoch sind, resultiert naturgemäß auch ein großer Fehler bei der

Berechnung der Bond-valence-Werte. Für die  $[\text{ZnO}_4]$ -Gruppen der Atome Zn1 bis Zn5 ergeben sich Zn–O-Bindungslängen zwischen 1.900 Å und 2.063 Å. Die O–Zn–O-Bindungswinkel reichen von  $100.4^\circ$  bis  $119.1^\circ$ , es ergibt sich ein Durchschnittswert von  $108.42^\circ$  mit einer Standardabweichung von  $2.05^\circ$ . Für die Phosphoratome P1 bis P9 ergeben sich O–P–O-Bindungswinkel von  $102.7^\circ$  bis  $115.5^\circ$ . Der Mittelwert beträgt  $109.40^\circ$  bei einer Standardabweichung von  $3.19^\circ$ . In der asymmetrischen Einheit sind außerdem zwei Komplexe des  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  vorhanden, die beide in der  $1e/3$ -Konformation vorliegen.

Das Wirtgerüst wird vor allem aus Viererringen aufgebaut, die durch alternierende Zink- und Phosphoratome gebildet werden. Insgesamt resultiert eine interessante Topologie mit vier Strukturelementen, die in Abbildung 4.28 farblich hervorgehoben sind. Zunächst bilden die Atome Zn1, Zn2, P1 und P3 Viererlinge, die miteinander verknüpft sind und eine leiterartige Baueinheit bilden (Abbildung 4.29). Diese verläuft entlang der *a*-Achse (gelb markierter Bereich in Abbildung 4.28) und ist über das terminale Atom P2 mit weiteren Viererringen verknüpft. Diese werden durch die Atome Zn4 und P7 gebildet, wobei in diesem Fall keine Kondensation der Ringe zu einem kettenartigen

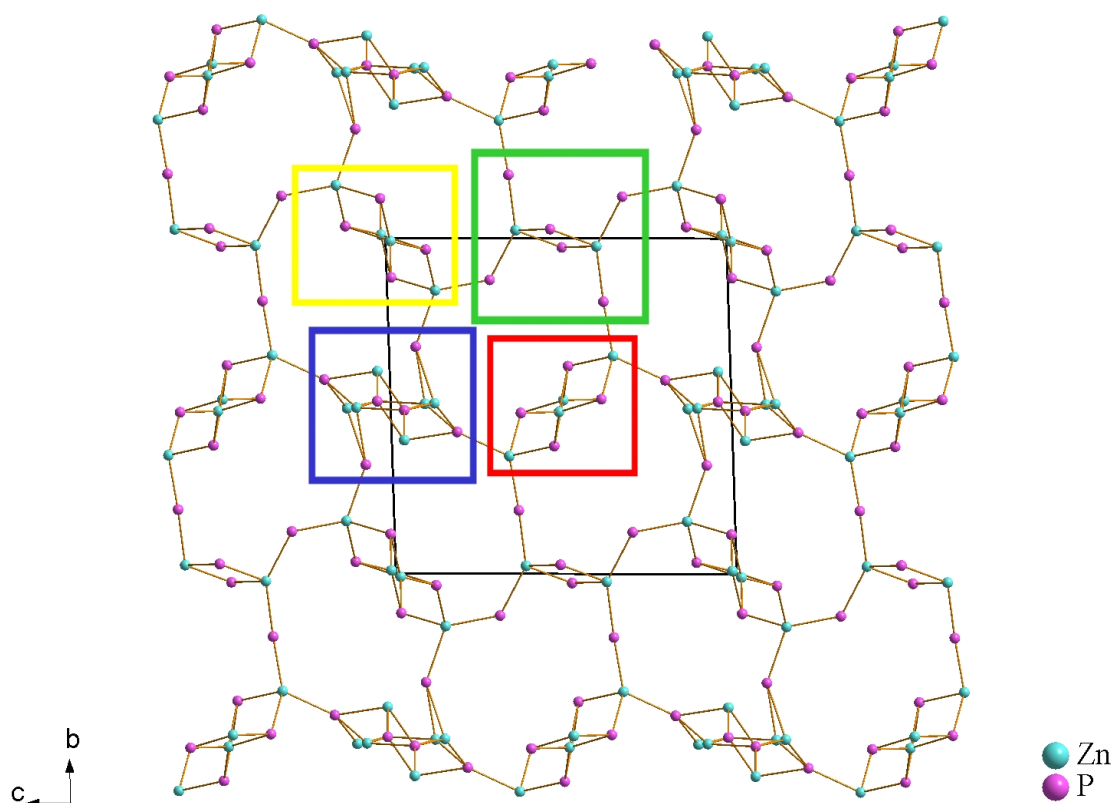


Abbildung 4.28 Kristallstruktur des UH-8: Topologie des Wirtgerüsts. Die charakteristischen Baueinheiten sind farblich hervorgehoben.

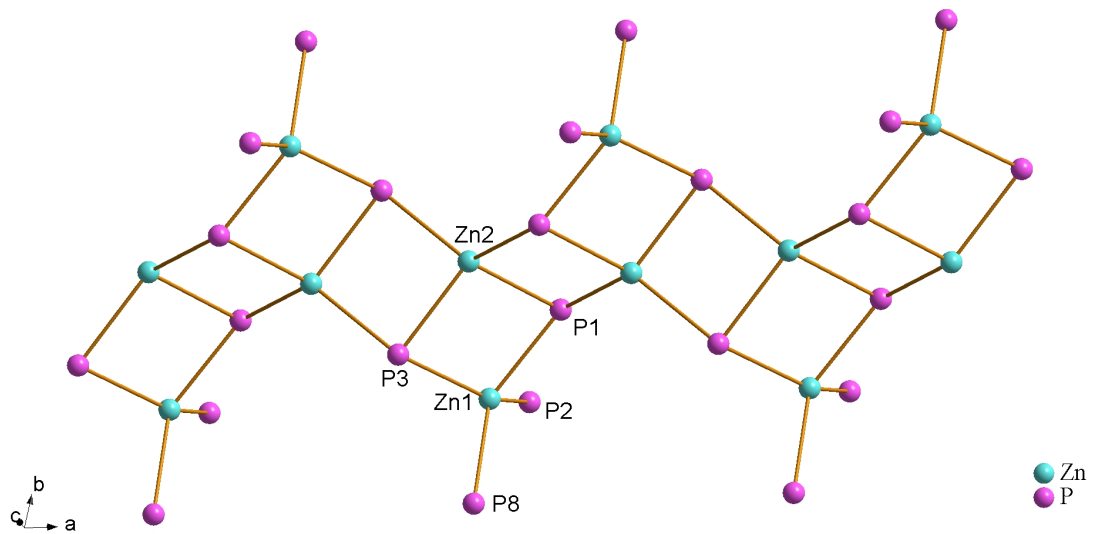


Abbildung 4.29 Kristallstruktur des UH-8. Leiterartiges Motiv der Atome Zn1, Zn2, P2 und P3.

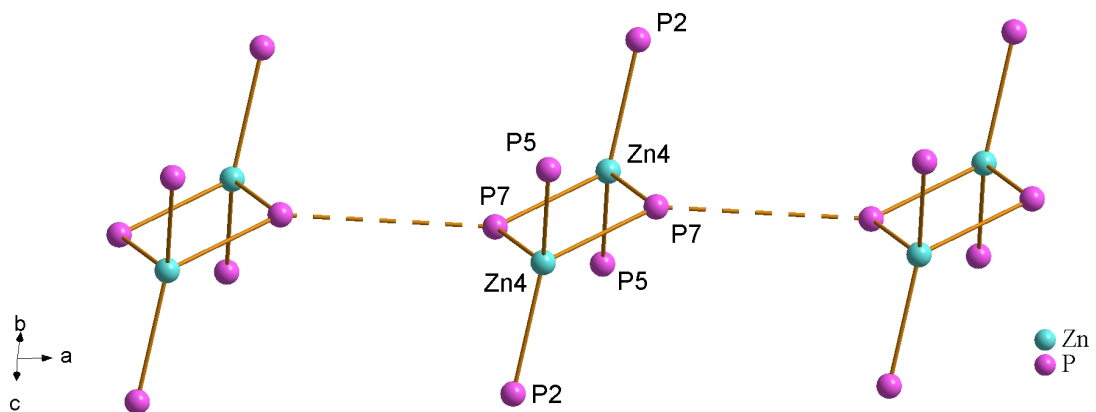


Abbildung 4.30 Kristallstruktur des UH-8. Anordnung der Viererringe der Atome Zn4 und P7.

Motiv erfolgt. Allerdings bestehen zwischen den Phosphatgruppen zweier benachbarter Viererringe Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 4.30). Das Strukturelement ist in Abbildung 4.28 grün markiert. Eine direkte Verknüpfung mit einer weiteren kettenartigen Baueinheit erfolgt über das Phosphoratom P5. Die Baueinheit wird durch kondensierte Viererringe konstruiert, die aus den Atomen Zn3, Zn5, P4 und P6 bestehen (Abbildung 4.31 (S. 128)). Auch diese kettenartige Einheit verläuft entlang der *a*-Achse (in Abbildung 4.28 rot hervorgehoben). Die Kette besitzt einen Aufbau, der analog zu jener ist, die durch die Atome Zn1 und P2 gebildet wird. Über das Atom Zn3 erfolgt eine direkte Verbindung zu dem Bereich, in dem die Atompositionen starke Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie aufweisen und wohl nur partiell besetzt sind (blau markierter Bereich in

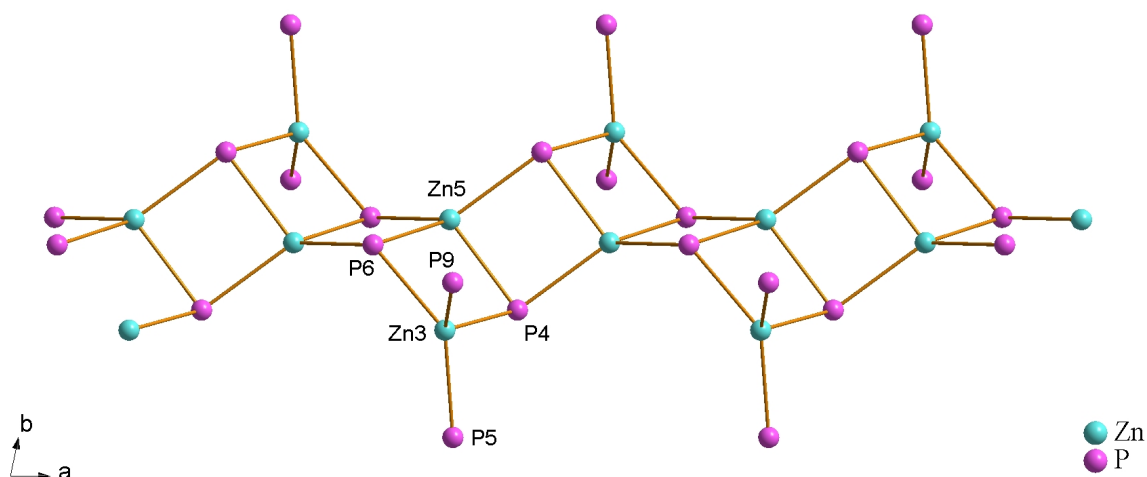


Abbildung 4.31 Kristallstruktur des UH-8. Leiterartiges Motiv der Atome Zn3, Zn5, P4 und P6.

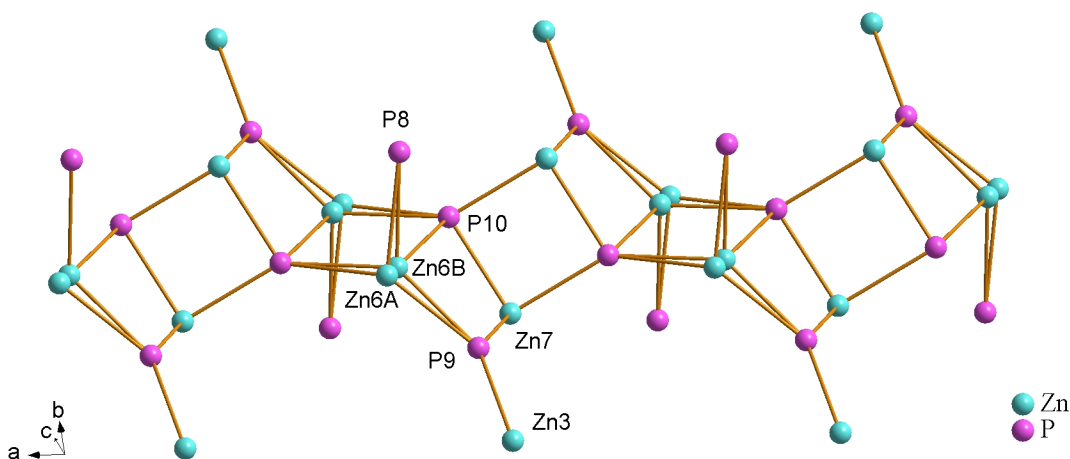


Abbildung 4.32 Kristallstruktur des UH-8. Verknüpfungsmuster im fehlgeordneten Bereich.

Abbildung 4.28). Wie aus Abbildung 4.32 hervorgeht, würde bei vollbesetzten Lagen der Zink- und Phosphoratome hier eine Kettenstruktur von kondensierten Viererringen vorliegen, die allerdings aufgrund der weiter unten beschriebenen Fehlordnung nicht zustande kommt. Über das Atom P8 erfolgt wiederum eine Verbindung zu der Leiterstruktur, die durch den Viererring der Atome Zn1, Zn2, P1 und P3 gebildet wird. Wie in Abbildung 4.28 bereits deutlich wird, liegt im Zinkophosphat UH-8 ein Kanalsystem entlang der *a*-Achse vor, das durch zwei unterschiedliche Kanalstrukturen gebildet wird, die durch Vierzehneringe begrenzt sind. Da auch der Bereich der fehlgeordneten Atompositionen an die Kanäle angrenzt und teilweise nicht durch Zink- bzw. Phosphoratome besetzt ist, sind die Fenster teilweise unterbrochen, wobei in diesem Fall wahrscheinlich Kristallwassermoleküle,



die teilweise in diesem Bereich liegen, die Ringe komplettieren. Insgesamt sind neben den beiden Vierzehneringen, die das Kanalsystem bilden, noch acht weitere Ringe – sechs Zwölfer- und zwei Zehneringe – in der Wirtstruktur vorhanden, die entlang der *a*-Achse verlaufen. Durch diese großen Fenster erfolgt eine räumliche Annäherung von Cobaltkomplexen, die in den parallel verlaufenden Kanalstrukturen eingelagert sind. Jeweils vier Komplexkationen bilden einen Ring, der in Abbildung 4.26 dargestellt ist und nahezu parallel zur *bc*-Ebene ausgerichtet ist. Obwohl die Struktur nicht vollständig gelöst werden konnte, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, scheint die Topologie dennoch bisher unbekannt und lediglich mit dem eingesetzten  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -Komplex als SDA zugänglich zu sein.

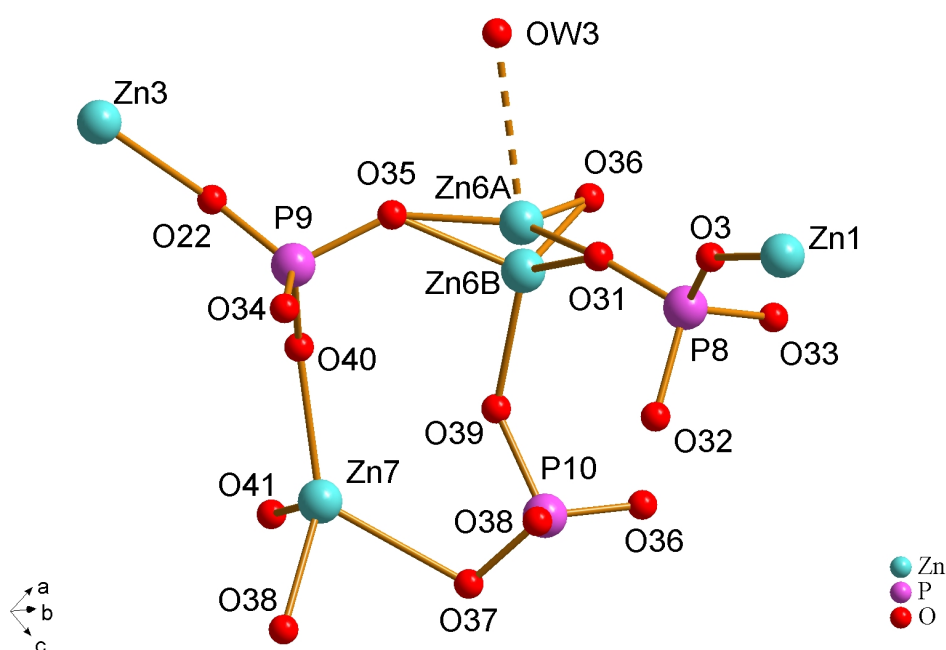


Abbildung 4.33 Kristallstruktur des UH-8. Koordination der Zink- und Phosphor-  
atome im fehlgeordneten Bereich.

Während die Struktur im Großen und Ganzen eindeutig beschrieben werden kann, liegt ein Bereich vor, der in Abbildung 4.33 dargestellt ist und in dem die Atompositionen nur partiell besetzt sind. Hier wird deutlich, dass die Position des Zinkatoms Zn6 fehlgeordnet und in die Positionen Zn6A und Zn6B aufgesplittet ist. Die Besetzungsfaktoren wurden auf 0.25 gesetzt, so dass sich für die nicht aufgesplittete Atomposition ein gesamter Besetzungsfaktor von 0.5 ergäbe. Auch die Lage des Atoms P10 ist nur halbbesetzt. Für das Atom Zn7 würde für eine halbbesetzte Lage ein zu hoher thermischer Auslenkungsparameter resultieren. Bei einem Besetzungsfaktor von 0.25 hingegen ergibt sich stattdessen ein vernünftiger Wert von  $0.036 \text{ \AA}^2$ . Die

Positionen der Sauerstoffatome O36 bis O39 wurden ebenfalls nur halbbesetzt, da sie mit dem Phosphoratom P10 eine Phosphatgruppe bilden und die Position des Atoms P10 nur halbbesetzt ist. Für die Sauerstoffatome O40 und O41 ergeben sich bei voller Besetzung ungewöhnlich hohe thermische Auslenkungsparameter. Da diese Sauerstoffatome allerdings mit dem vollbesetzten Phosphoratom P9 verbunden sind, sollte hier eine volle Besetzung zu erwarten sein. Die Koordination der Atome Zn6A bzw. Zn6B und Zn7 ist ungewöhnlich und wird wahrscheinlich durch die Fehlordnung in diesem Bereich verursacht. Für das Atom Zn6B scheint sich eine verzerrt-tetraedrische Umgebung durch die Sauerstoffatome O31, O35, O36 und O39 zu ergeben. Zn6B konkurriert mit dem Atom Zn6A und ist zusätzlich zu den vier genannten Sauerstoffatomen noch mit dem Wassermolekül der Position OW3 verbunden. Die Abstände zu OW3 und zum Atom O39 sind mit 2.574 Å und 2.598 Å sehr lang. Der Koordinationspolyeder um Zn6A hat die Gestalt einer trigonalen Bipyramide. Das Atom Zn7 besitzt vier Sauerstoffatome als nächste Nachbarn, die allerdings keine tetraedrische Umgebung erzeugen. Das Atom O39 liegt in einem Abstand von 2.664 Å zum Atom Zn7 und tritt mit diesem auf Grund der großen Entfernung nur sehr schwach in Wechselwirkung. Im Gegenzug ist der Abstand zum Atom O41 mit 1.748 Å für eine Zn–O-Bindung zu kurz. Der Besetzungsgrad der Position des Atoms Zn7 von 0.25 und die ungewöhnlichen thermischen Auslenkungsparameter der benachbarten Atome O40 ( $0.23 \text{ Å}^2$ ) und O41 ( $0.05 \text{ Å}^2$  bei halb besetzter Lage) sprechen dafür, dass eine Verknüpfung der Phosphatgruppen der Atome P9 und P10 teilweise über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt. Dies kann erreicht werden, wenn die Position des Zinkatoms Zn7 teilweise mit einem Kristallwassermolekül besetzt ist, das dann die Atome O37, O39 und O40 verbindet. Dabei wäre das Kristallwassermolekül nicht direkt auf der Position des Zn7 zu vermuten; stattdessen sollte es aufgrund der zu erwartenden Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Sauerstoffatomen eher in einem gewissen Abstand um die Position des Zn7 liegen. Diese Fehlordnung könnte die ungewöhnliche Koordination des Zinkatoms Zn7 erklären. Dessen Lokalisierung erfolgte nicht als gemischt-besetzte Position von Zinkatom und Kristallwassermolekül, da die Position des Sauerstoffatoms des Kristallwassers zu sehr von jener des Zinkatoms entfernt sein dürfte.

Durch die Atome Zn6A, Zn6B, Zn7, P9 und P10 wird ein Strukturmotiv



gebildet, das sich entlang der *a*-Achse fortsetzt. Dabei wird die Tendenz zur Bildung von Viererringen, die sich in den übrigen Baueinheiten der Wirtstruktur wieder findet, hier nicht erreicht, da bis auf das Atom P9 alle Atome nur partiell besetzt sind

Der Nachweis der Hydroxygruppen des Wirtgerüsts erfolgte über eine Betrachtung der P–O-Abstände und die Lokalisierung geeigneter Protonenakzeptoren. Aufgrund der beschriebenen Fehlordnung ist eine umfassende Beschreibung aller Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Wirtgerüsts nur eingeschränkt möglich. Im Phosphattetraeder des P1 spricht der P–O-Abstand des Sauerstoffatoms O13 zum Atom P1 für eine Protonierung, wobei das Sauerstoffatom O10 als Protonenakzeptor fungiert (Abbildung 4.34). Der Abstand zwischen den Atomen O14 und O19 deutet mit 2.555 Å auf eine starke Wasserstoffbrückenbindung hin, der Abstand von 1.578 Å zwischen den Atomen O14 und P2 spricht dafür, dass das Atom O14 als Protonendonor vorliegt (Abbildung 4.34).

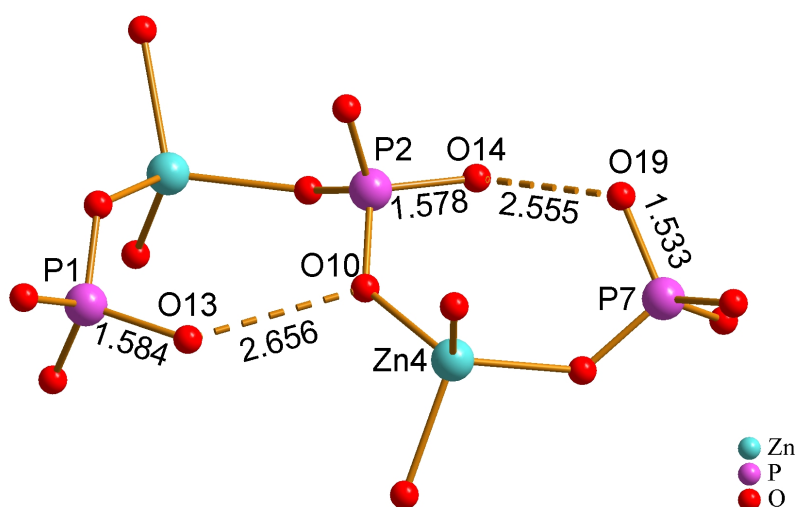


Abbildung 4.34 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O13 und O10 sowie O14 und O19. Abstände in Å angegeben.

In der Phosphatgruppe des P3 liegt eine Hydroxygruppe am Atom O15 vor, die durch die P–O-Bindungslänge von 1.589 Å belegt wird. Im Abstand von 2.601 Å existiert mit dem Sauerstoffatom O32 ein entsprechender Protonenakzeptor, der aber ebenfalls protoniert ist und eine Wasserstoffbrückenbindung zum Atom O38 eingeht (Abbildung 4.35, S. 132). Da die Position des Atoms O38 allerdings nur halbbesetzt ist, liegt das Atom O32 wahrscheinlich auch nur zur Hälfte protoniert vor.

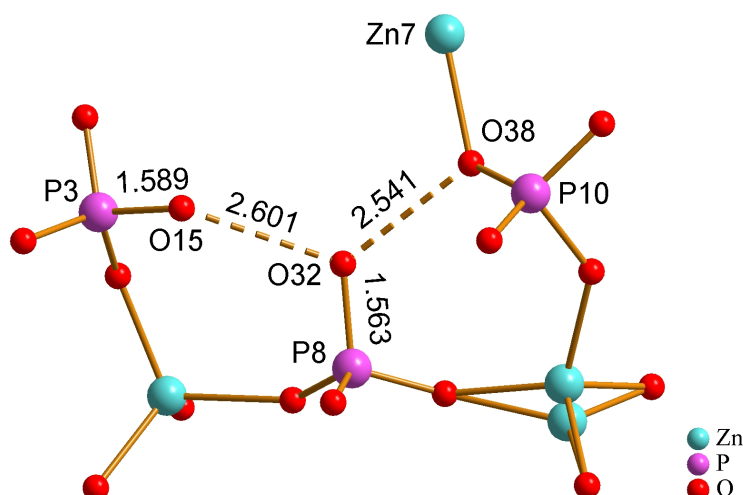


Abbildung 4.35 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O15 und O32 sowie O32 und O38. Abstände in Å angegeben.

Das Sauerstoffatom O27 ist protoniert und hat in einem Abstand von 2.673 Å das Sauerstoffatom O18 als Protonenakzeptor. Auch hier liegt die Situation vor, dass das Atom O18 zusätzlich protoniert ist und in diesem Fall eine Wasserstoffbrückenbindung zum Atom O19 eingeht (Abbildung 4.36). Die relativ ähnlichen Abstände von 1.560 Å und 1.533 Å zwischen den Atomen O18 bzw. O19 und ihren benachbarten Phosphoratomen sprechen dafür, dass das Proton nicht ausschließlich ans Atom O18 gebunden ist, sondern auch das Atom O19 partiell als Protonendonator fungiert.

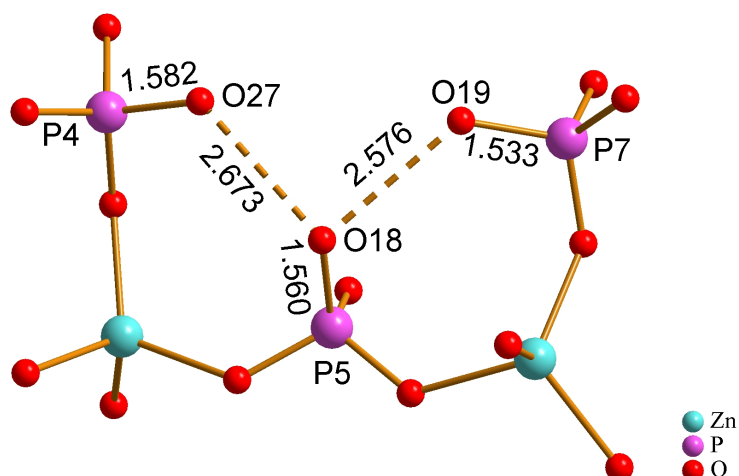


Abbildung 4.36 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O27 und O18 sowie O18 und O19. Abstände in Å angegeben

In der Phosphatgruppe des P6 liegt eine Hydroxygruppe am Sauerstoffatom O28 vor. Dieses besitzt in einem Abstand von 2.535 Å mit dem Sauerstoffatom O34 einen zugehörigen Protonenakzeptor (Abbildung 4.37). Außerdem fungiert das Atom O28 als Protonenakzeptor des Kristallwasser-

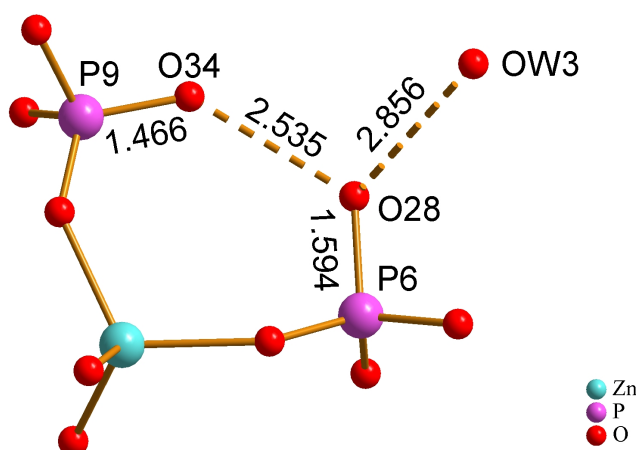


Abbildung 4.37 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O28 und O34 sowie OW3 und O28. Abstände in Å angegeben.

moleküls OW3.

Um das Inversionszentrum der Kristallstruktur sind zwei Einheiten des Atoms O30 angeordnet. Ihr P–O-Abstand von 1,555 Å und der O···O-Abstand von 2,522 Å deuten darauf hin, dass sich hier eine Wasserstoffbrückenbindung befindet, so dass das Atom als zur Hälfte protoniert angesehen werden kann (Abbildung 4.38).

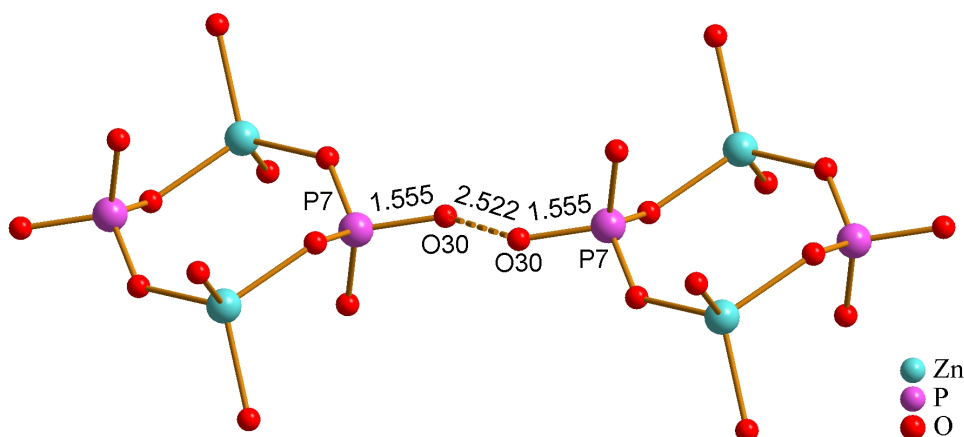


Abbildung 4.38 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Äquivalenten des Sauerstoffatoms O30. Abstände in Å angegeben.

Das Atom O33 besitzt einen Abstand von 1,550 Å zum benachbarten Phosphoratom P8 und dürfte damit zumindest partiell protoniert vorliegen (Abbildung 4.39, S. 134). Das Atom O39 kann dabei als Protonenakzeptor fungieren, ist allerdings nur zur Hälfte besetzt, was einem Protonierungsgrad des Atoms O33 von 0,5 entspräche. Da das Atom O33 aber neben dem Bereich liegt, in dem die Position des Atoms Zn7 nur partiell besetzt ist und ansonsten wahrscheinlich durch Kristallwasser substituiert ist, ergeben sich

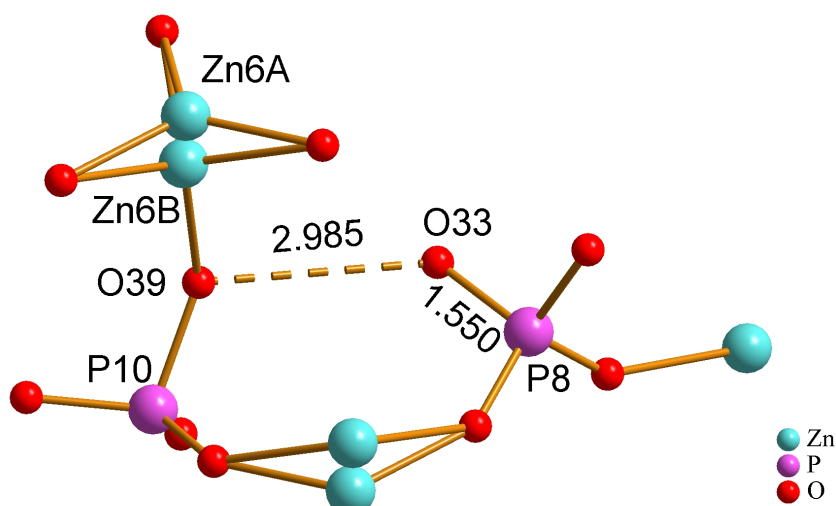


Abbildung 4.39 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindung der Sauerstoffatome O33 und O39. Abstände in Å angegeben.

weitere potentielle Wechselwirkungen zu Sauerstoffatomen, die durch die Strukturlösung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten.

Das Kristallwassermolekül OW1 wirkt zum einen als Protonendonator für die Gerüstsauerstoffatome O20 und O24, andererseits wird eine Wasserstoffbrückenbindung zum Kristallwassermolekül OW3 ausgebildet, wobei das Proton an das Molekül OW3 gebunden ist (Abbildung 4.40)

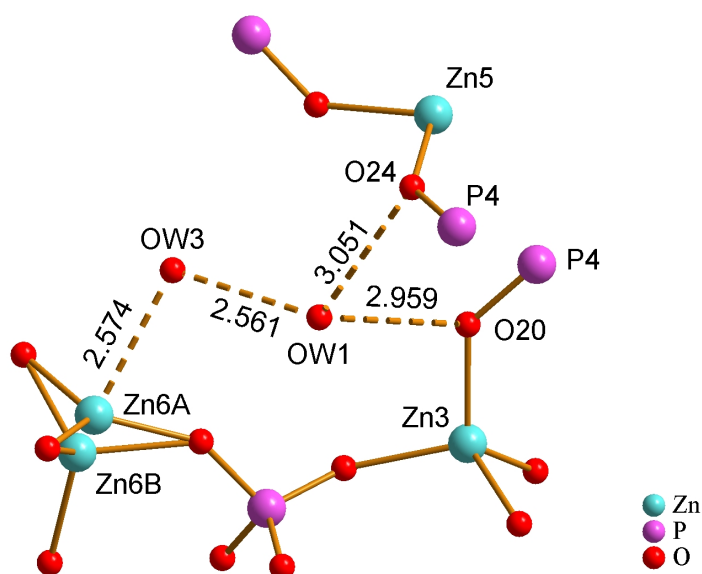


Abbildung 4.40 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen durch die Kristallwassermoleküle OW1 und OW3 zu Sauerstoffatomen des Wirtgerüsts. Abstände in Å angegeben.

Das Kristallwassermolekül OW2 wirkt als Protonendonator für die Gerüstsauerstoffatome O1 und O6 (Abbildung 4.41). Außerdem liegt in einem Abstand von 2.488 Å das Atom O41, dessen Position nur partiell besetzt ist.

Hier werden sich die beiden Wasserstoffbrückenbindungen, die vom Molekül OW2 ausgehen, auf die drei Protonenakzeptoren verteilen. Außerdem muss auch hier die Fehlordnung der Atome O41 und Zn7 berücksichtigt werden, so dass das Kristallwassermolekül OW2 statt zum Atom O41 durchaus auch Wechselwirkungen mit anderen Kristallwassermolekülen in diesem Bereich eingehen kann, die durch die Strukturanalyse nicht näher identifiziert werden konnten.

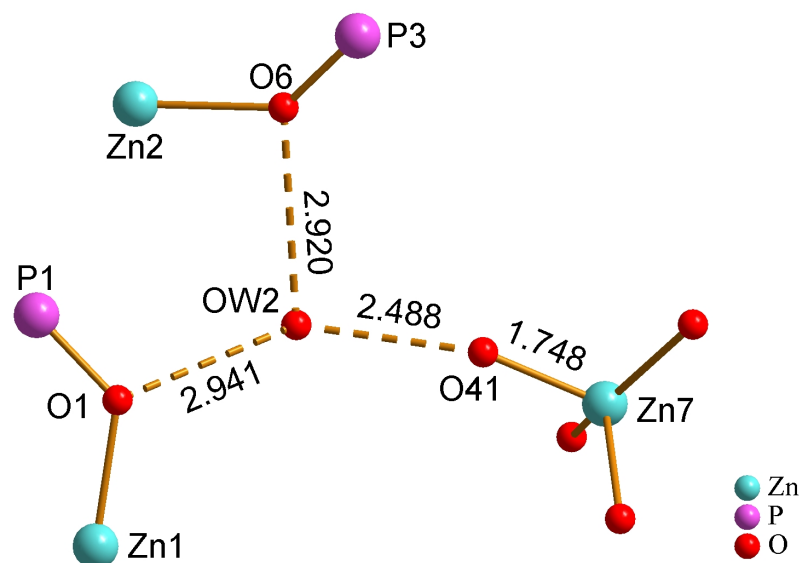


Abbildung 4.41 Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen durch das Kristallwassermolekül OW2 zu Sauerstoffatomen des Wirtgerüsts. Abstände in Å angegeben.

Der  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -Komplex liegt im UH-8 in Form von zwei nicht-äquivalenten Einheiten vor. Diese weisen zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihren Aminogruppen und den Gerüstsauerstoffatomen auf. Im Komplex des Cobaltkations Co1 bilden die Aminogruppen der Atome des N1 und N6 Wasserstoffbrückenbindungen zu den Atomen O15 und O8 aus, wobei letzteres bereits selber protoniert ist und eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Atom O32 aufweist (Abbildung 4.42, S. 136).

Die Atome O16 und O12 sind an das Phosphoratom P5 und außerdem noch an je ein Zinkatom gebunden. Sie dienen als Protonenakzeptoren für die Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen, die von den Stickstoffatomen N2 und N4 gebildet werden (Abbildung 4.43, S. 136). Die Atome N3 und N5 gehen über ihre Wasserstoffatome Wechselwirkungen zu dem terminalen Sauerstoffatom O17 ein, wie in Abbildung 4.44 (S. 136) veranschaulicht wird.

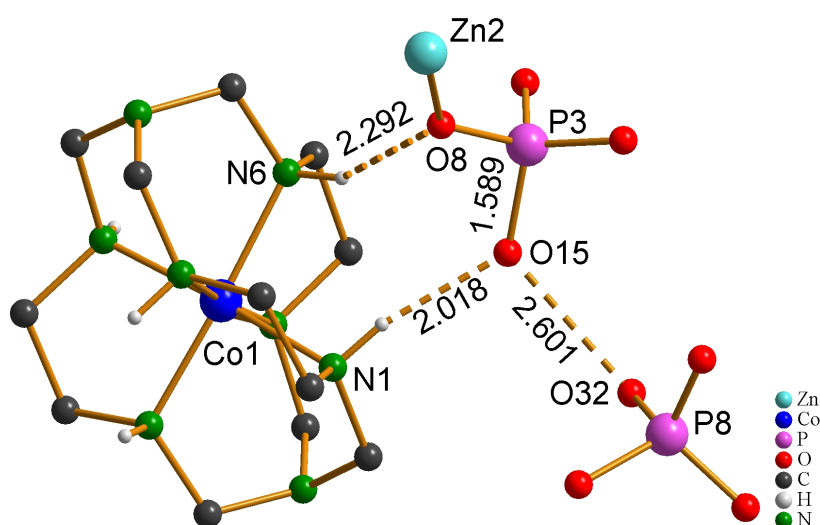


Abbildung 4.42 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N6 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

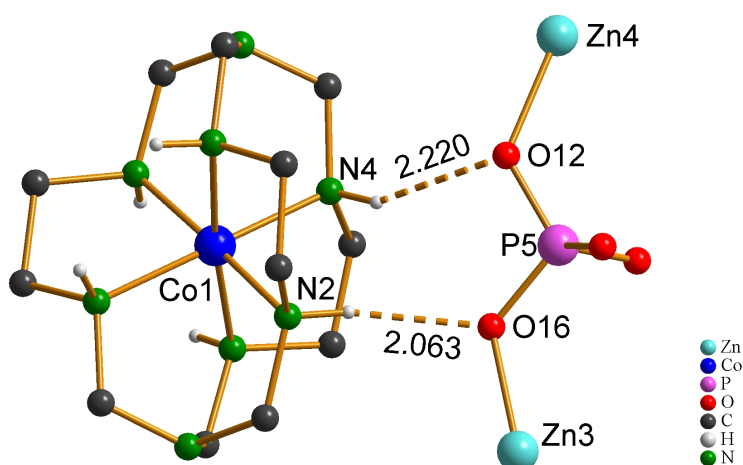


Abbildung 4.43 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N2 und N4 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

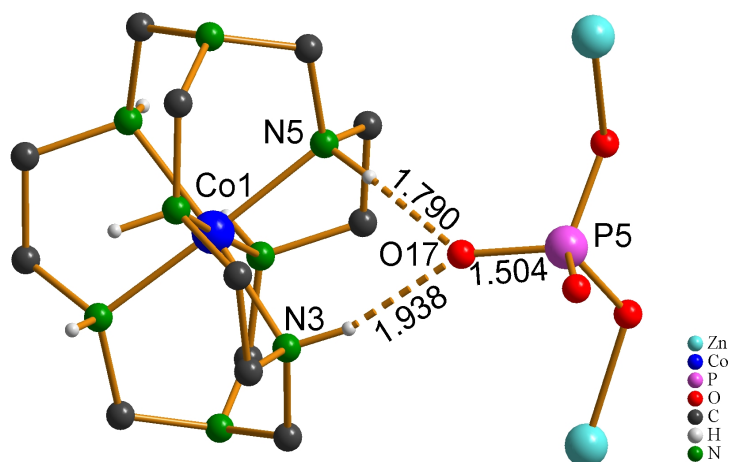


Abbildung 4.44 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N3 und N5 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

Von den beiden tertiären Aminogruppen im Komplex des Cobaltkations Co1 scheint nur jene des Atoms N8 protoniert zu sein. Sie besitzt in einer Entfernung von 2.954 Å das Kristallwassermolekül OW3 als Protonenakzeptor (Abbildung 4.45). Die andere tertiäre Aminogruppe ragt stattdessen in den aliphatischen Bereich einer C–C-Hantel des Komplexes, der durch das Cobaltkation Co2 gebildet wird. Eine Protonierung ist hier nicht wahrscheinlich, da kein geeigneter Protonenakzeptor nachgewiesen werden konnte.

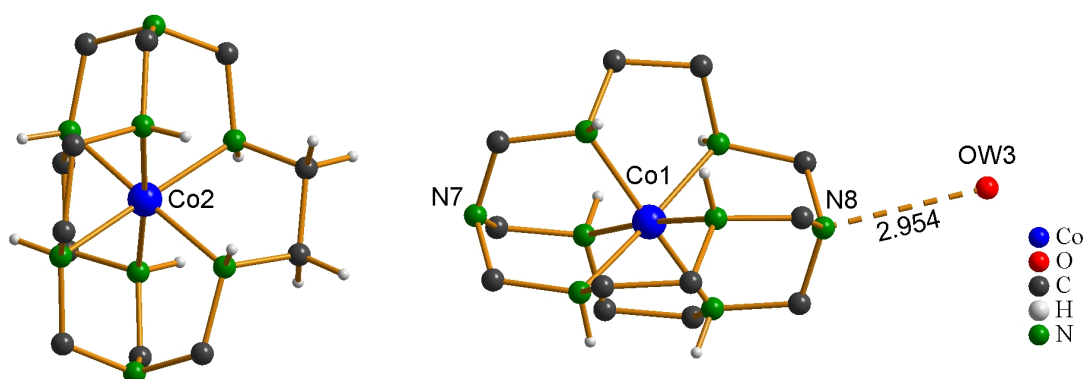


Abbildung 4.45 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindung des Atoms N8 zum Kristallwassermolekül OW3. Abstand in Å angegeben.

Für den zweiten Komplex ergibt sich ein etwas anderes Bild: Das Sauerstoffatom O29 geht Wechselwirkungen zu den beiden Aminogruppen der Atome N9 und N12 ein, wie in Abbildung 4.46 deutlich wird.

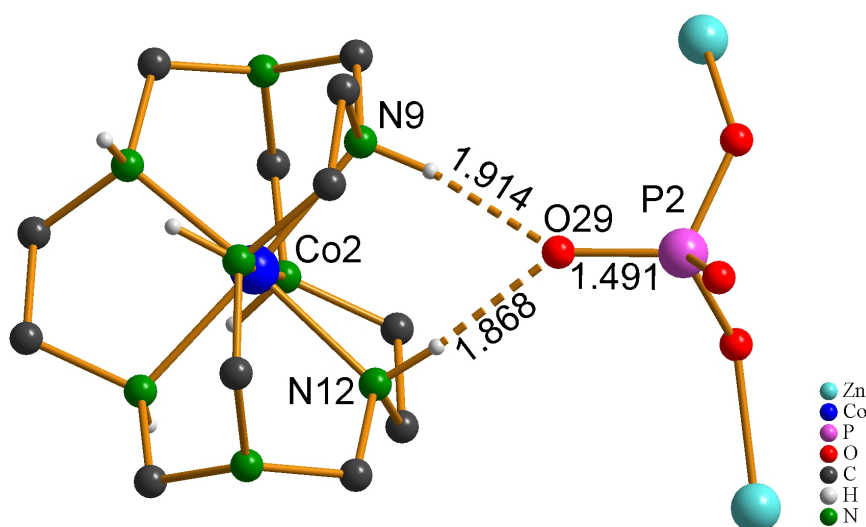


Abbildung 4.46 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N9 und N12 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

Die Aminogruppen der Atome N10 und N11 besitzen die Atome O2 und O14 als Protonenakzeptoren, wobei das terminale Sauerstoffatom O14



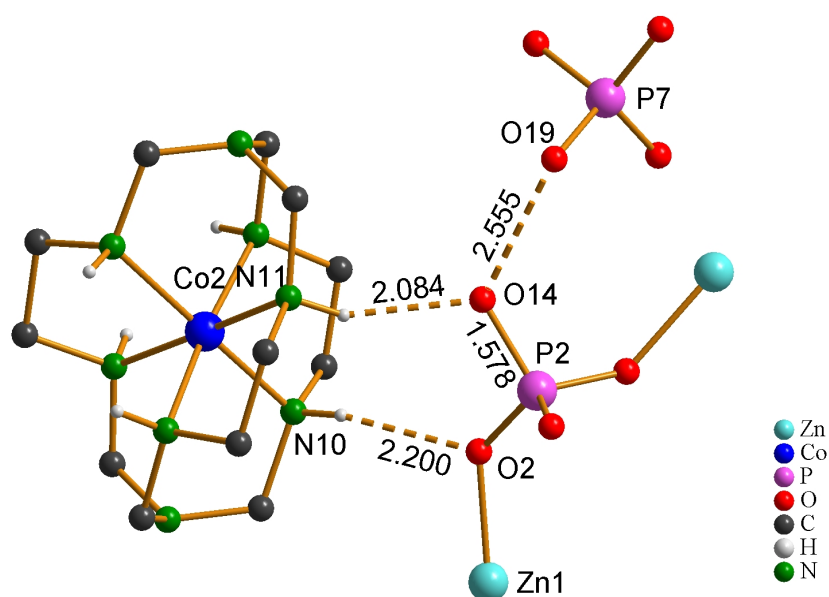


Abbildung 4.47 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N10 und N11 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

bereits protoniert ist und eine Wasserstoffbrückenbindung zum Atom O19 eingeht (Abbildung 4.47).

Die Atome N13 und N14 sind über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Atomen O28 und O23 verbunden. In diesem Fall ist das Sauerstoffatom O28 protoniert und mit dem Atom O34 verbunden (Abbildung 4.48).

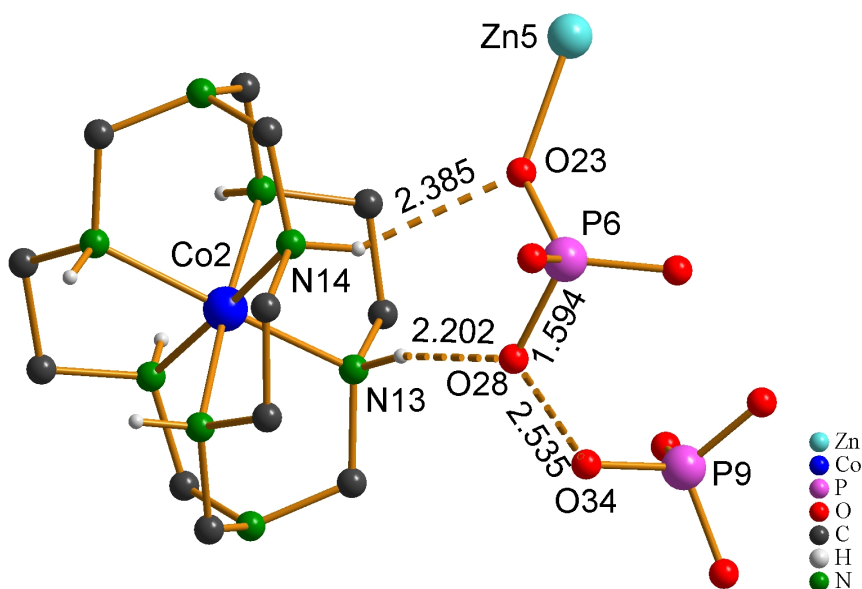


Abbildung 4.48 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N13 und N14 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

Für die beiden tertiären Aminogruppen gilt ein ähnliches Verhalten wie für jene im Komplex des Cobaltkations Co1. Die Aminogruppe des Atoms N16



befindet sich in der Nachbarschaft zur C–C-Hantel des *Sepulchrat*-Komplexes des Cobaltkations Co2, während die Aminogruppe des Atoms N15 in einem Abstand von 3.066 Å das Sauerstoffatom O41 vorliegen hat (Abbildung 4.49). Dies kann als Protonenakzeptor fungieren, so dass die Aminogruppe des Atoms N15 protoniert vorliegt. Auch hier ist zu berücksichtigen, dass sie in der Nachbarschaft zum fehlgeordneten Bereich des UH-8 liegt und eine Wechselwirkung auch zu Kristallwassermolekülen erfolgen kann, die durch die Strukturanalyse nicht lokalisiert werden konnten. Da beide Komplexe einfach protoniert vorliegen, können sie als  $[\text{Co}(\text{Hsep})]^{4+}$ -Kationen beschrieben werden.

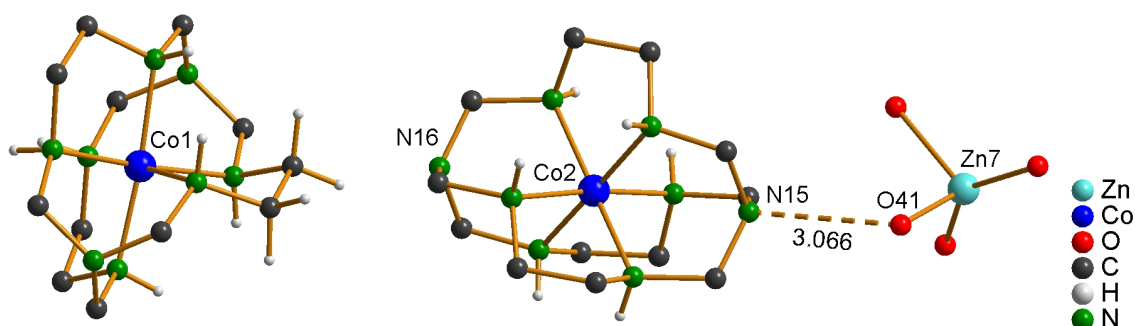


Abbildung 4.49 Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindung des Atoms N15 zum Wirtgerüst. Abstand in Å angegeben.

Die beiden Cobaltkomplexe weisen Ligandengeometrien auf, die im Vergleich zu dem entsprechenden Komplexchlorid nur leicht verzerrt sind. Im Komplex des Cobaltkations Co1 betragen die Torsionswinkel im Schnitt  $53.7^\circ$ , in jenem des Co2 sind es  $53.8^\circ$ . Demgegenüber beträgt der Wert für  $[\text{Co}(\text{sep})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Schnitt  $54.6^\circ$ .<sup>[121]</sup>

Aufgrund der nicht eindeutig bestimmbar Fehlordnung ist eine absolute Bestimmung der Summenformel des UH-8 nicht möglich. Eindeutig konnten fünf Zink-, neun Phosphor- und 36 Gerüstsauerstoffatome lokalisiert werden. Außerdem wurden 7.5 Hydroxygruppen bzw. Protonen bestimmt. Mit den beiden einfach protonierten Cobaltkomplexen ergibt sich so eine Gesamtzusammensetzung von  $\{([\text{Co}(\text{Hsep})])_2\text{Zn}_5\text{P}_9\text{O}_{36}\text{H}_{7.5}(\text{H}_2\text{O})_3\}^{-1.5}$  mit einer Gesamtladung von  $-1.5$ . Unter Berücksichtigung der partiell besetzten Atompositionen des fehlgeordneten Bereichs resultiert eine Zusammensetzung von  $\{([\text{Co}(\text{Hsep})])_2\text{Zn}_{5.75}\text{P}_{9.5}\text{O}_{38.5}\text{H}_{7.5}(\text{H}_2\text{O})_3\}^{-2.5}$  und einer Gesamtladung von  $-2.5$ . Denkbar wäre hier eine bereits oben formulierte partielle Substitution des Zinkatoms Zn7 durch Kristallwassermoleküle. Dabei könnten die Atome O37 und O40, die ansonsten die Atome Zn7 und P9 verknüpfen, im

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Gegenzug protoniert werden, so dass sich ein Bereich mit einer hohen Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen bildet. Durch eine Substitution des Atoms Zn7 würden die Atome O38 und O41, die zur Gesamtladung einen Beitrag von  $2 \cdot 0.5 \cdot (-2)$  liefern, entfallen, was die Gesamtladung auf  $-0.5$  reduzieren würde. Dieser Betrag könnte durch Abweichungen von den festgelegten Besetzungsfaktoren oder auch höheren Protonierungsgraden u. a. des Atoms O33 ausgeglichen werden.

Die Bond-valence-Rechnungen wurden zunächst für alle Gerüstatome durchgeführt, wobei sich schnell herausstellte, dass für die partiell besetzten Positionen der Atome Zn6A, Zn6B, Zn7 und P10 eine Bestimmung nicht sinnvoll erscheint. Aus diesem Grunde wurden auch die nur partiell besetzten Sauerstofflagen nicht weiter berücksichtigt und sind hier nicht aufgeführt. Für die übrigen Gerüstatome sind die Bond-valence-Werte ohne Berücksichtigung vorhandener Wasserstoffbrückenbindungen in Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6 zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Sauerstoffatome in Tabelle 4.5 nicht mit ihren konkreten Atomnamen aufgelistet. Stattdessen werden die Bindungspartner zu den Zink- und Phosphoratomen allgemein als O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und O<sub>4</sub> bezeichnet.

Tabelle 4.5 Bond-valence-Beiträge für die Zink- und Phosphoratom im UH-8.

	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	Σ
Zn1	0.55	0.51	0.38	0.53	1.97
Zn2	0.55	0.50	0.57	0.52	2.14
Zn3	0.50	0.55	0.54	0.49	2.08
Zn4	0.54	0.49	0.59	0.48	2.10
Zn5	0.52	0.56	0.54	0.54	2.16
P1	1.26	1.33	1.40	1.09	5.08
P2	1.31	1.26	1.11	1.41	5.09
P3	1.35	1.36	1.31	1.08	5.10
P4	1.32	1.35	1.39	1.10	5.16
P5	1.32	1.29	1.36	1.17	5.14
P6	1.37	1.35	1.39	1.06	5.17
P7	1.38	1.31	1.26	1.18	5.13
P8	1.99	1.36	1.16	1.20	5.71
P9	1.56	1.50	1.42	1.37	5.85

Für die Zinkatome ergeben sich Werte, die dem theoretisch zu erwartenden Wert von 2 nahe kommen. Im Falle der Phosphoratom weichen

die Werte der Atome P8 und P9 stark vom theoretischen Wert 5 ab. Dies lässt sich beim P8 durch den extrem kurzen Abstand zum Sauerstoffatom O3 erklären, während das Phosphoratom P9 an die drei weiter oben erwähnten Sauerstoffatome O34, O35 und O40 gebunden ist. Die hohen Standardabweichungen der P–O-Bindungen führen hier zu ungewöhnlich großen Bond-valence-Werten. Die Bestimmung der Bond-valence-Werte der Sauerstoffatome, die in Tabelle 4.6 aufgelistet sind, zeigt zunächst, dass einige Atome stark vom zu erwartenden Wert 2 abweichen, da bei ihnen noch Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Sauerstoffatomen und Aminogruppen berücksichtigt werden müssen. Daneben weist das Atom O3 einen zu hohen Wert auf, was in Einklang mit der Beobachtung für das benachbarte Atom P8 steht. Die in beiden Fällen starke Abweichung vom theoretischen Wert liegt in der extrem kurzen Bindungslänge begründet, die sicherlich mit Vorbehalt betrachtet werden muss.

Tabelle 4.6 Bond-valence-Beiträge für die Sauerstoffatome durch Zn–O- und P–O-Bindungen im UH-8.

	Zn	P	$\Sigma$
O1	0.55	1.26	1.81
O2	0.51	1.31	1.82
O3	0.38	1.99	2.37
O4	0.53	1.35	1.88
O5	0.55	1.33	1.88
O6	0.50	1.36	1.86
O7	0.57	1.40	1.97
O8	0.52	1.31	1.83
O9	0.54	1.38	1.92
O10	0.49	1.25	1.74
O11	0.59	1.31	1.90
O12	0.48	1.32	1.80
O13		1.09	1.09
O14		1.11	1.11
O15		1.08	1.08
O16	0.50	1.29	1.79
O17		1.36	1.36
O18		1.17	1.17
O19		1.25	1.25
O20	0.55	1.32	1.87
O21	0.54	1.37	1.91
O22	0.49	1.56	2.05
O23	0.52	1.35	1.87

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.6 (fortgesetzt)

	Zn	P	$\Sigma$
O24	0.56	1.35	1.91
O25	0.54	1.39	1.93
O26	0.54	1.39	1.93
O27		1.10	1.10
O28		1.06	1.06
O29		1.41	1.41
O30		1.18	1.18
O31	0.55	1.36	1.91
O32		1.16	1.16
O33		1.20	1.20
O34		1.50	1.50
O35	0.56	1.42	1.98

Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-8 ergeben sich Bond-valence-Beiträge, die in Tabelle 4.7 und Tabelle 4.8 zusammengefasst sind. Zusätzliche Beiträge kommen durch die Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit Aminogruppen zustande und sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. Die Stickstoffatome der Aminogruppen, von denen Wasserstoffbrückenbindungen zu den jeweiligen Sauerstoffatomen ausgebildet werden, sind hier allgemein als N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> bezeichnet.

Tabelle 4.7 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch O<sup>-</sup>...H-O-Bindungen im UH-8.

	O1	O6	O10	O18	O19	O20	O24	O28	O30	O32	O34
Übertrag aus Tab. 4.6	1.81	1.86	1.74	1.17	1.25	1.87	1.91	1.06	1.18	1.16	1.50
O13			0.25								
O14					0.32						
O15										0.29	
O18					0.31						
O27				0.24							
O28											0.34
O30									0.25		
OW1						0.14	0.12				
OW2	0.14	0.15									
OW3								0.17			
$\Sigma$	1.95	2.02	2.03	1.41	1.88	2.02	2.03	1.23	1.43	1.45	1.84

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.8 Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch O–H...O-Bindungen im UH-8.

	O13	O14	O15	O18	O27	O28	O30	O32	O33	OW1	OW2	OW3
Übertrag aus Tab. 4.6 und 4.7	1.09	1.11	1.08	1.41	1.10	1.23	1.43	1.45	1.20			
O1											0.86	
O6											0.85	
O10	0.75											
O18					0.76							
O19		0.68		0.69								
O20										0.86		
O24										0.88		
O28												0.83
O30							0.25					
O32			0.71									
O34						0.66						
O38								0.67				
O39									0.87			
Σ	1.84	1.79	1.79	2.10	1.86	1.89	1.68	2.12	2.07	1.74	1.71	0.83

Tabelle 4.9 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch O<sup>−</sup>...H–N-Bindungen zum SDA im UH-8.

	Übertrag aus Tab. 4.6 bis 4.8	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Σ
O2	1.82	0.11		1.93
O8	1.83	0.09		1.92
O12	1.80	0.11		1.91
O14	1.79	0.16		1.95
O15	1.79	0.16		1.95
O16	1.79	0.14		1.94
O17	1.36	0.21	0.29	1.85
O23	1.87	0.07		1.95
O28	1.89	0.10		1.99
O29	1.41	0.23	0.23	1.87

Bis auf das Atom O3 besitzen bei Einbeziehung der Wasserstoffbrückenbindungen alle Sauerstoffatome Bond-valence-Beiträge, die – mit einer gewissen Toleranz – um den zu erwartenden Wert von 2 liegen. Insgesamt konnten durch die Bond-valence-Rechnungen die Atompositionen bzw. -abstände bestätigt werden, wobei sich dies nur für Atome als sinnvoll erwies, die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse eindeutig lokalisiert werden konnten.

Das Zincophosphat UH-8 besitzt eine Struktur, die sich grundlegend von jener des Zincophosphats UH-6 unterscheidet, sowohl was den Kondensationsgrad des anorganischen Gerüsts als auch die vorhandenen Strukturelemente betrifft. Der hierfür sicherlich entscheidende Einfluss, den die Strukturen der eingesetzten Komplexe  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  und  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  auf die Topologien der Produkte nehmen, wird in Kapitel 5.2 diskutiert.

### 4.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktogramm

Eine Trennung des Zincophosphats UH-8 von dem während der Synthese anfallenden weißen Pulver war durch die geringe Größe der Kristalle nicht möglich. Daher konnte das UH-8 auch nur als Produktgemisch mittels Pulverdiffraktometrie zusätzlich zur Strukturanalyse charakterisiert werden. Die Messung wurde in Reflexion in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie durchgeführt. Aus den Einkristalldaten wurde zusätzlich ein Diffraktogramm berechnet. Beide Diffraktogramme sind in Abbildung 4.50 dargestellt. Zunächst kann anhand der charakteristischen Reflexe um  $5^\circ 2\theta$  und  $7^\circ 2\theta$ , die sowohl im gemessenen wie auch im simulierten Diffraktogramm auftreten, nachgewiesen werden, dass das UH-8 als ein wesentlicher Bestandteil des Produktgemischs vorlag. Aufgrund der im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm weitaus geringeren Intensitäten dieser Reflexe wird deutlich, dass der prozentuale Anteil im Produktgemisch relativ gering ist. Ein Vergleich mit Diffraktogrammen des ICDD (International Center for Diffraction Data) hat gezeigt, dass es sich bei dem weißen Pulver um die dichte Zinkphosphatphase Hopeit handelt.

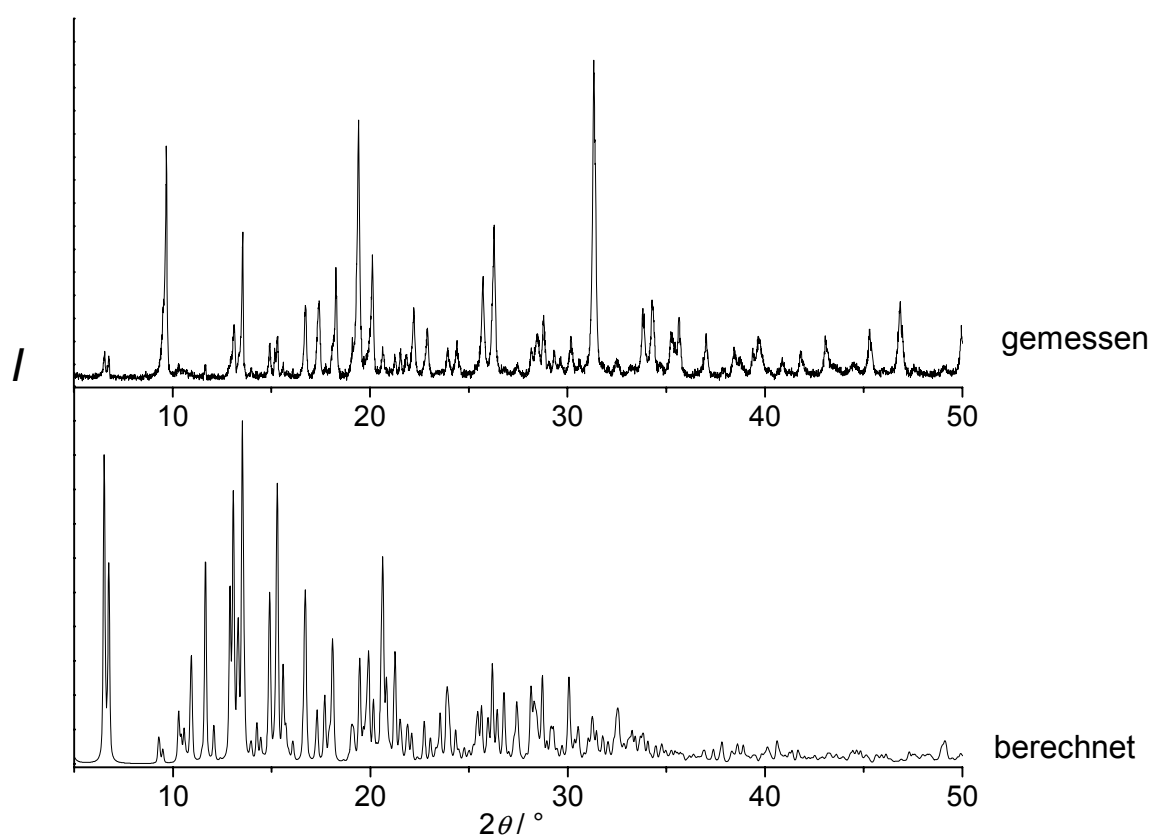


Abbildung 4.50 Pulverdiffraktogramm des UH-8. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten berechnet.

### 4.3 Das Zincoalumophosphat UH-9: $[[\text{Co}(\text{diAMH}_{0.25}\text{sar})]] [\text{Zn}_{1.4}\text{Al}_{0.6}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2] \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$

#### 4.3.1 Kristallstruktur des UH-9

Mit dem Käfigkomplex  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  konnte zunächst das Zinco-phosphat UH-6 synthetisiert werden. Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt wird, wurde hierbei eine niedrigkondensierte Gerüststruktur erhalten. Eine Ursache für den geringen Vernetzungsgrad liegt sicherlich in der Natur des hochgeladenen Cobaltkations. Dieses geht wie ebenfalls beschrieben eine Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zu dem negativ geladenen Gerüst ein. Eine Überlegung bestand darin, diese negative Ladung zu verringern. Dadurch sollten weniger Komplexkationen in das sich bildende Metallophosphat eingelagert sein, so dass im Gegenzug die Tendenz zur Kondensation des Gerüsts verstärkt wird. Aus diesem Grunde wurde der Syntheseansatz, der zum UH-6 geführt hatte, modifiziert, indem die Zinkquelle partiell gegen eine Aluminiumquelle ausgetauscht wurde. Im Ergebnis konnte so das Zincoalumophosphat UH-9 dargestellt werden. Es kristallisiert in Form orangefarbener Kristallplättchen, die aufeinander gewachsen sind und so eine blütenartige Struktur aufweisen (Abbildung 4.51).

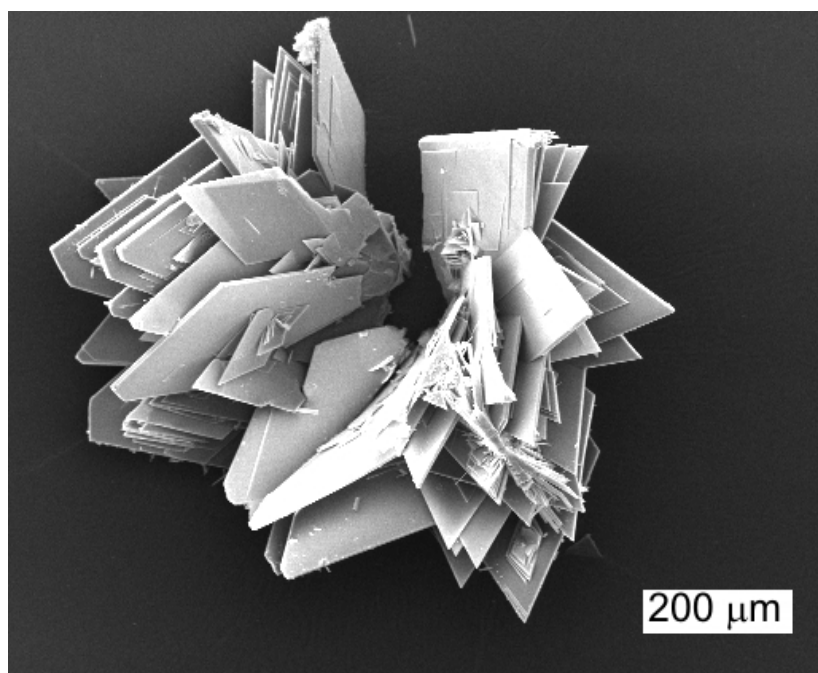


Abbildung 4.51 REM-Aufnahme des UH-9.

Im Verlauf der Strukturanalyse konnten nahezu alle Atome des Wirtgerüsts und des Cobaltkomplexes anisotrop verfeinert werden. Lediglich die



Wasserstoffatome und die Kristallwassermoleküle wurden isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des Cobaltkomplexes wurden nicht aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt, sondern geometrisch sinnvoll an die entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffatome herangerechnet. Für das Stickstoffatom N7 wurde auf die Bestimmung der Wasserstoffpositionen verzichtet, da hier eine fehlgeordnete Position eines Wasserstoffatoms zwischen zwei Amino-  
gruppen vorliegt, wie weiter unten näher erläutert wird. Betrachtungen der Wirt-Gast-Wechselwirkungen wurden in diesem Falle anhand der Abstände des Atoms N7 zu benachbarten Gerüstatomen durchgeführt.

UH-9 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 8.766(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.040(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.726(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94.93(1)^\circ$ ,  $\beta = 92.66(1)^\circ$  und  $\gamma = 107.03(1)^\circ$ . Die berechnete Dichte beträgt  $1.839 \text{ g/cm}^3$ . Es handelt sich um ein Metallophosphat, in dem eine Schichtstruktur vorliegt (Abbildung 4.52). Diese baut sich aus eckenverknüpften  $[\text{ZnO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern sowie Phosphatgruppen auf. Dabei sind die Positionen der Metallatome unterschiedlich stark durch Zinkatome und Aluminiumatome besetzt, wie im Folgenden gezeigt wird. Die Metallphosphat-schicht ist von beiden Seiten von einer Schicht aus Cobaltkomplexen

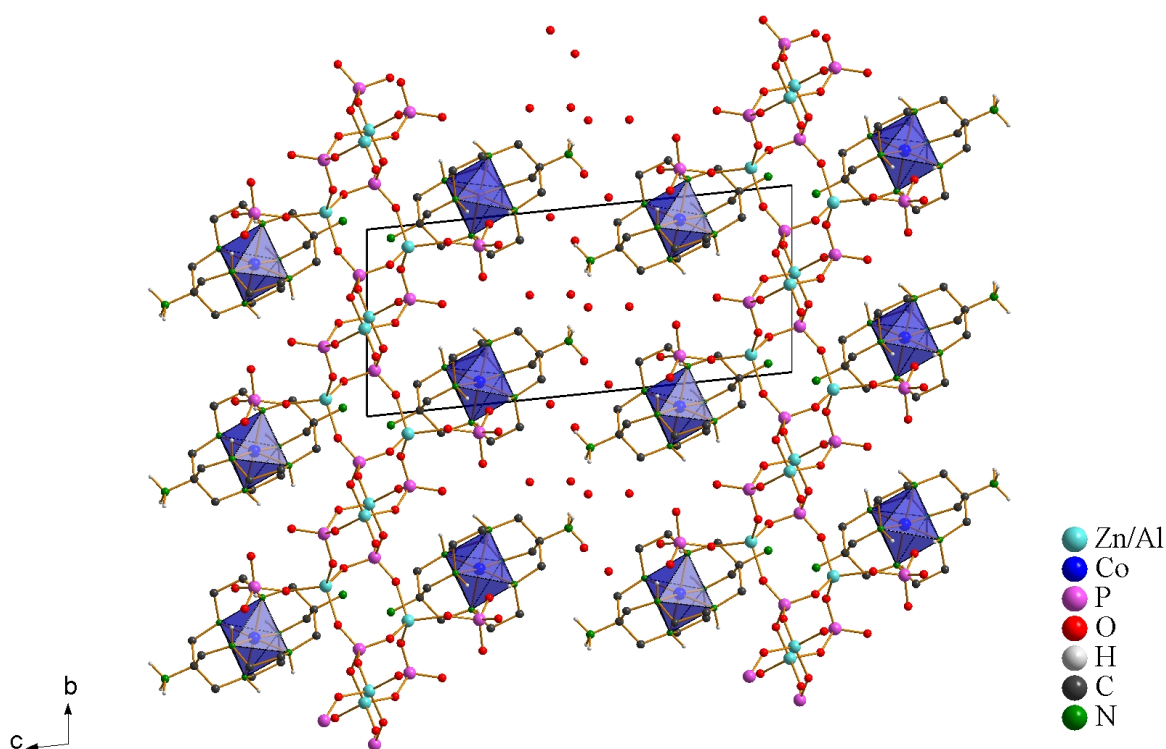


Abbildung 4.52 Kristallstruktur des UH-9. Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

umgeben, die wiederum über Kristallwassermoleküle miteinander verbunden sind. Wie auch anhand der Raumgruppensymmetrie deutlich wird, sind beide Enantiomere des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kations in der Kristallstruktur vorhanden.

Die asymmetrische Baueinheit ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Sie wird zum einen durch die drei Phosphoratome P1, P2 und P3 sowie die zwei Atome Zn1 und Zn2 gebildet, wobei letztere unterschiedlich stark durch Aluminiumatome substituiert sind. Des Weiteren liegt ein Enantiomer des Cobaltkomplexes vor, das die  $lel_3$ -Konformation besitzt. Von den vier Kristallwassermolekülen ist die Position des Moleküls OW3 nur zur Hälfte besetzt. Die Phosphattetraeder sind nahezu ideal, die größten Unterschiede der O–P–O-Bindungswinkel sind für P2 auszumachen, sie bewegen sich hier zwischen  $106.9^\circ$  und  $113.3^\circ$ , der Mittelwert beträgt  $109.5^\circ$  bei einer Standardabweichung von  $2.1^\circ$ . Im Tetraeder des P1 liegt der Durchschnittswert bei  $109.5^\circ$ , die Standardabweichung ist  $1.4^\circ$ , während im Tetraeder des P3 ein Mittelwert von  $109.4^\circ$  mit einer Standardabweichung von  $1.9^\circ$  vorliegen. Die O–P-Bindungslängen liegen mit Werten zwischen  $1.488 \text{ \AA}$  und  $1.584 \text{ \AA}$  im für Phosphatgruppen üblichen Bereich. Im Falle der beiden Atompositionen Zn1 und Zn2 ergibt sich ein leicht differenziertes Bild. Die Abstände der Positionen des Atoms Zn1 zu den Sauerstoffatomen betragen zwischen  $1.882 \text{ \AA}$  und  $1.908 \text{ \AA}$  und sind damit etwas geringer als für Zn–O-Bindungen in  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraedern gewöhnlich beobachtet wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Position des Zn1 nicht ausschließlich von Zinkatomen besetzt ist, sondern dass hier zu einem geringen Anteil auch

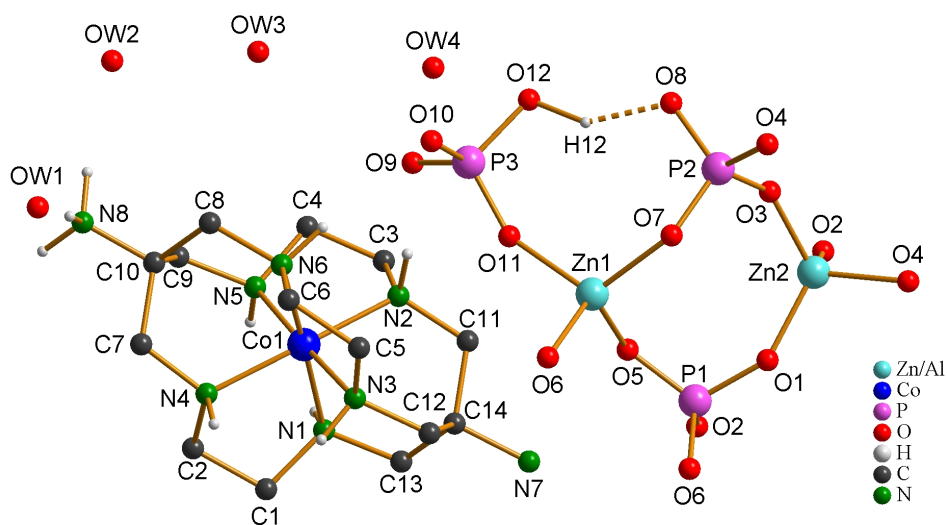


Abbildung 4.53 Kristallstruktur des UH-9: Die asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation abgebildet. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

Aluminiumatome liegen; die Bindungslängen in  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern liegen gewöhnlich um 1.74 Å. Eine Behandlung der Position des Zn1 als von Zink und Aluminium gemischt-besetzt lieferte in der Strukturanalyse einen Besetzungsgrad von 83 % für Zink. Die Bindungswinkel reichen von  $101.1^\circ$  bis  $113.1^\circ$ , wobei ein Durchschnittswert von  $109.4^\circ$  erreicht wird (Standardabweichung  $4.0^\circ$ ). Eine noch größere Substitution durch Aluminium liegt für die Position des Zn2 vor. Hier werden Bindungslängen von 1.789 Å bis 1.816 Å beobachtet, der Tetraeder ist leicht verzerrt und weist Bindungswinkel zwischen  $105.6^\circ$  und  $115.8^\circ$  auf. Der Mittelwert beträgt  $109.4^\circ$  bei einer Standardabweichung von  $3.7^\circ$ . Eine Verfeinerung der Daten aus der Einkristallstrukturanalyse wurde durchgeführt, indem auch hier die Position des Zn2 sowohl mit Zink- als auch mit Aluminiumatomen besetzt wurde. Die Position des Zn2 ist demnach nur zu ca. 35 % mit Zinkatomen besetzt. So ergibt sich insgesamt ein Zn/Al-Verhältnis von ungefähr 1.4. Wie sich im Folgenden nach der Betrachtung der vorhandenen Hydroxygruppen und den Wirt-Gast-Wechselwirkungen zeigt, muss der Anteil an Zinkatomen wahrscheinlich etwas höher liegen, da ansonsten keine nach außen hin neutrale Verbindung vorliegen kann.

Durch die Verknüpfung der Atome des anorganischen Gerüsts ergibt sich eine Schichtstruktur, die aus Viererringen besteht. Durch die Verknüpfung der Viererlinge resultiert das Bild eines „double-crankshaft“-Motivs.<sup>[44]</sup> Diese sinusförmigen Ketten sind miteinander so verknüpft, dass sich hierbei große Achterringe bilden (Abbildung 4.54, S. 150). Die terminalen Phosphatgruppen stehen nahezu senkrecht ober- und unterhalb auf den Ebenen. Die so gebildete Struktur weist eine Verwandtschaft mit dem Gismondintyp auf.<sup>[120]</sup> Bei diesem handelt sich um eine Raumnetzstruktur, die ebenfalls aus Vier- und Achterringen aufgebaut ist. Das anorganische Gerüst im UH-9 kann somit als isotyp zu einer Schicht des Gismondintyps angesehen werden, wobei eine Kondensation der Schichten durch die Wechselwirkung mit den Cobaltkomplexen unterdrückt wird. Eine Verbindung mit ähnlicher Topologie wie im UH-9 wurde bereits von *Natarajan* synthetisiert.<sup>[122]</sup> Es handelt sich hierbei um ein Zincophosphat-Acetat mit Schichtstruktur (Abbildung 4.55, S. 150). Die Schichten werden von  $[\text{ZnO}_4]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern gebildet, während die Acetatgruppen senkrecht auf den Schichten stehen und dabei direkt an die Zinkatome gebunden sind. Sie liegen also auf den Positionen, die im UH-9 von den terminalen Phosphattetraedern besetzt sind.

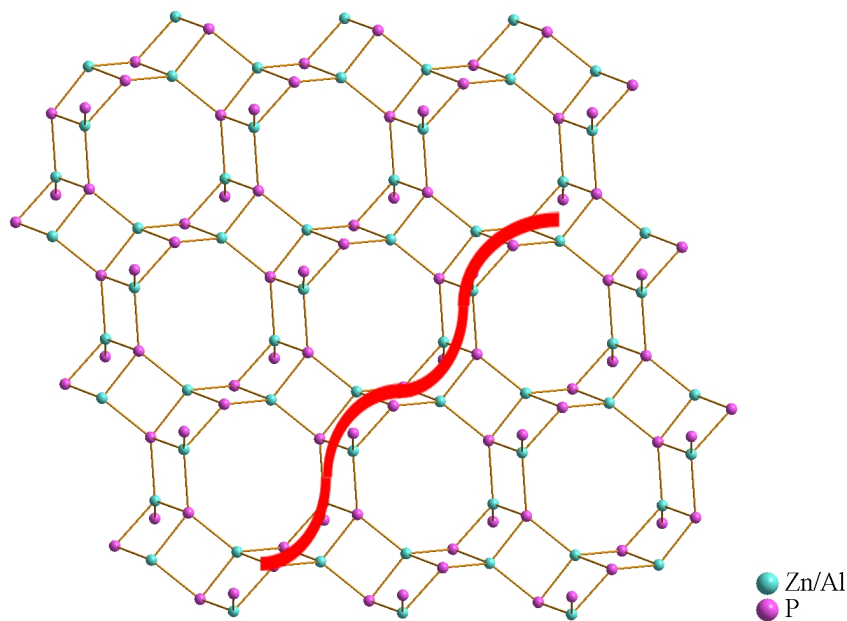


Abbildung 4.54 Kristallstruktur des UH-9. Topologie des Wirtgerüsts. Das „double-crankshaft“-Motiv ist rot hervorgehoben.

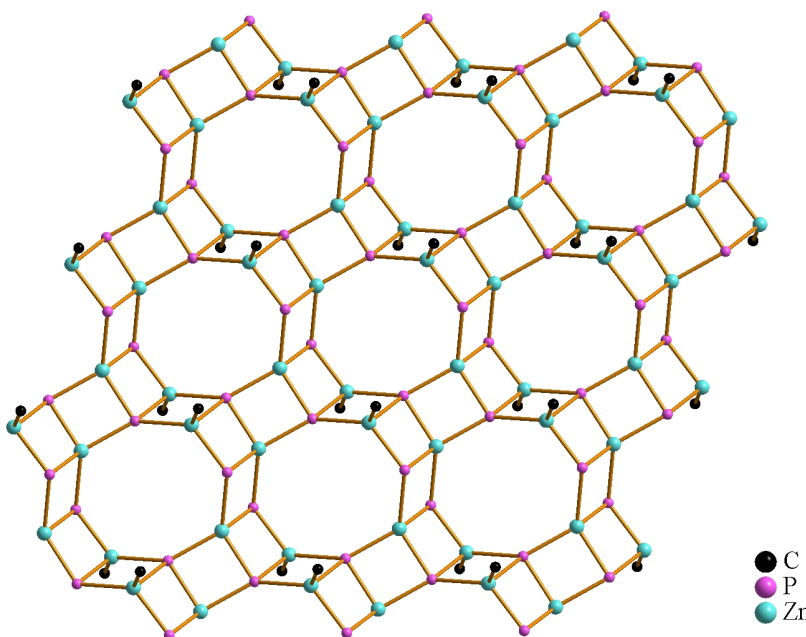


Abbildung 4.55 Topologie des von *Natarajan* synthetisierten Zincophosphat-Acetats. <sup>[122]</sup>

Jede Schicht im UH-9 ist zu beiden Seiten von Komplexkationen umgeben. Diese bilden für sich ebenfalls Schichtpakete. Insgesamt bietet sich somit das Bild einer Sandwich-Struktur, die aus den anorganischen Schichten und den sie umgebenden SDA-Kationen gebildet wird. Diese Einheiten sind über Kristallwassermoleküle miteinander verbunden. So ergibt sich eine Schichtabfolge

Komplekationen  
Metallphosphatschicht  
Komplekationen  
Kristallwasser  
Komplekationen  
Metallphosphatschicht  
Komplekationen

In der terminalen Phosphatgruppe hat die Bindung zwischen P3 und O12 einen Abstand von 1.584 Å, was stark auf die Existenz einer Hydroxygruppe hindeutet (Abbildung 4.56). In der Differenz-Fouriersynthese konnte in der Restelektronendichte auch ein entsprechendes Proton H12 identifiziert werden. Mit O8 liegt zusätzlich ein Protonenakzeptor im Abstand von 1.588 Å zum Proton vor. Alle weiteren terminalen Sauerstoffatome der Metallphosphatschicht sind deprotoniert.

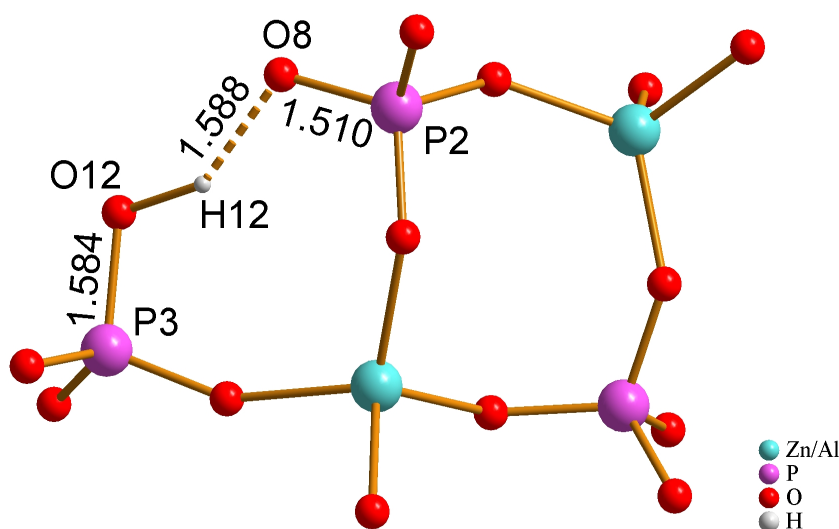


Abbildung 4.56 Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen in der Metallphosphatschicht des UH-9. Abstände in Å angegeben.

Eine Besonderheit des UH-9 liegt in der Art der Wechselwirkung der Cobaltkomplexe untereinander. Wie in Abbildung 4.52 deutlich wird, findet eine gewisse Trennung der positiv geladenen SDA-Kationen von der Wirtstruktur statt. Während z. B. im UH-6 jeder Komplex von allen Seiten durch das Zincophosphatgerüst umgeben ist, gehen die Komplekationen im UH-9 auch Wechselwirkungen untereinander ein. Diese erfolgen über die primären Aminogruppen. Auf der einen Seite ist die protonierte Aminogruppe des N8 mit dem Kristallwassermolekül OW1 verbunden. Aufgrund des

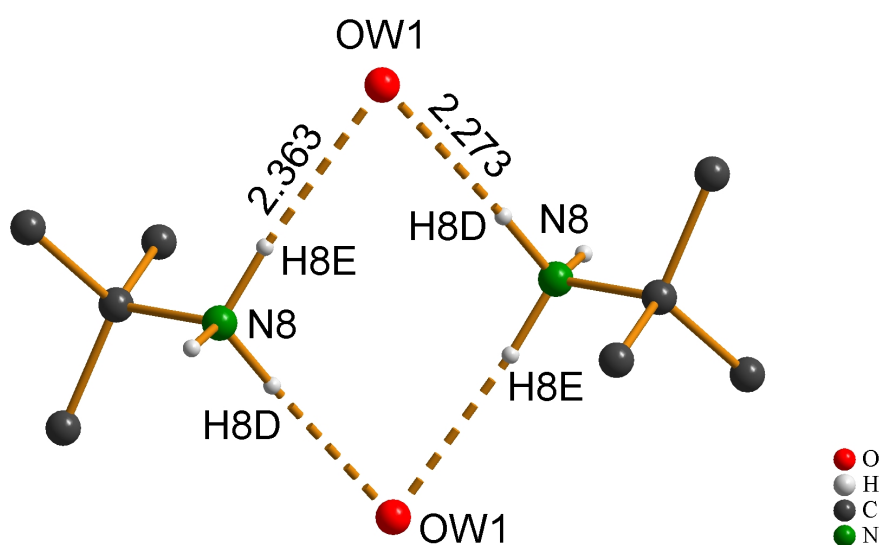


Abbildung 4.57 Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung zweier Cobaltkomplexe durch zwei Kristallwassermoleküle des OW1. Abstände in Å angegeben.

Inversionszentrums erfolgt so eine Verknüpfung zweier Aminogruppen des N8 über zwei Einheiten des Kristallwassermoleküls OW1 (Abbildung 4.57). Die Aminogruppe des N8 scheint allerdings nicht vollständig protoniert zu sein, wie weiter unten erläutert wird.

Die andere Aminogruppe der Position N7 zeigt ein interessanteres Verhalten. Hier erfolgt die Wechselwirkung durch die Metallphosphatschicht hindurch, wobei die Achterringe groß genug sind, dass sich die Kationen ausreichend annähern können (Abbildung 4.58). In diesem Fall liegt auch kein Wassermolekül zwischen den Aminogruppen, vielmehr spricht der N...N-Abstand von 2.821 Å für eine direkte, asymmetrische Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Aminogruppen. Das bedeutet, dass diese Aminogruppe neben den zwei vollbesetzten Wasserstofflagen eine Protonierung aufweist, wobei zunächst angenommen werden kann, dass sich zwei Komplexkationen ein Proton teilen. Das Wasserstoffatom liegt dann ungeordnet zwischen beiden Stickstoffatomen.

Die scheinbar schwache Tendenz zu Wirt-Gast-Wechselwirkungen, die durch die Bildung der Komplexschichten angenommen werden könnte, muss bei näherer Betrachtung relativiert werden. Vor allem durch die terminalen  $[\text{HPO}_4]$ -Gruppen des Wirtgerüsts finden starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen statt. Jeder dieser Phosphattetraeder geht über zwei Sauerstoffatome Wechselwirkungen zu je einem Cobaltkomplex ein. Das Sauerstoffatom O10 bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen von N1 und N5



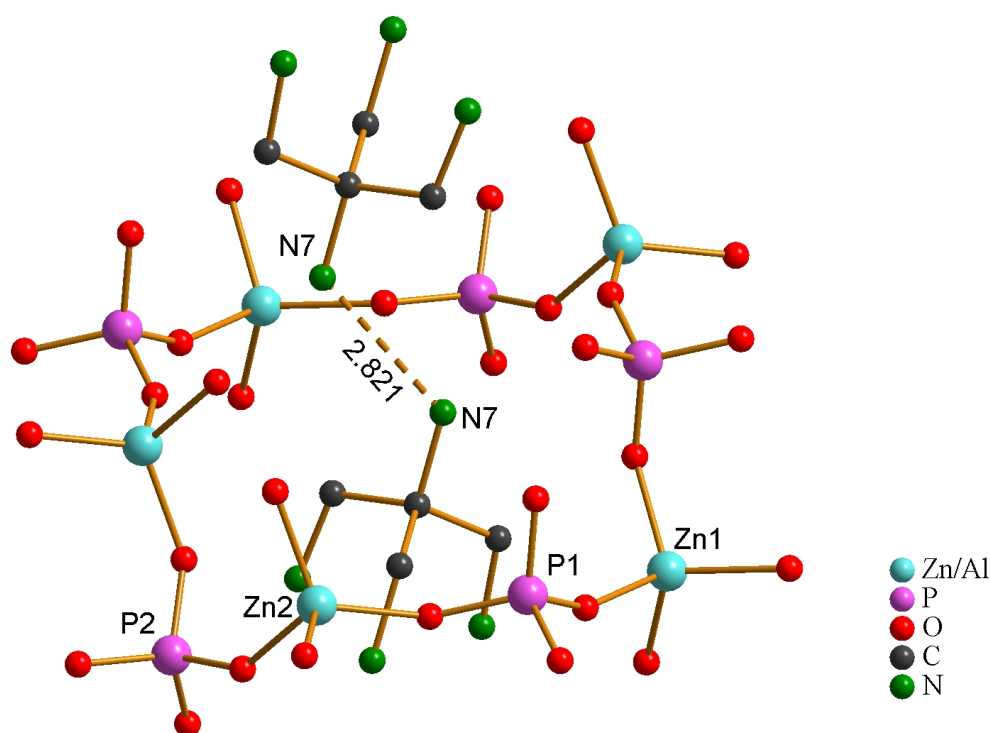


Abbildung 4.58 Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung der primären Aminogruppen des N7 durch die Metallphosphatschicht hindurch. Abstand in Å angegeben.

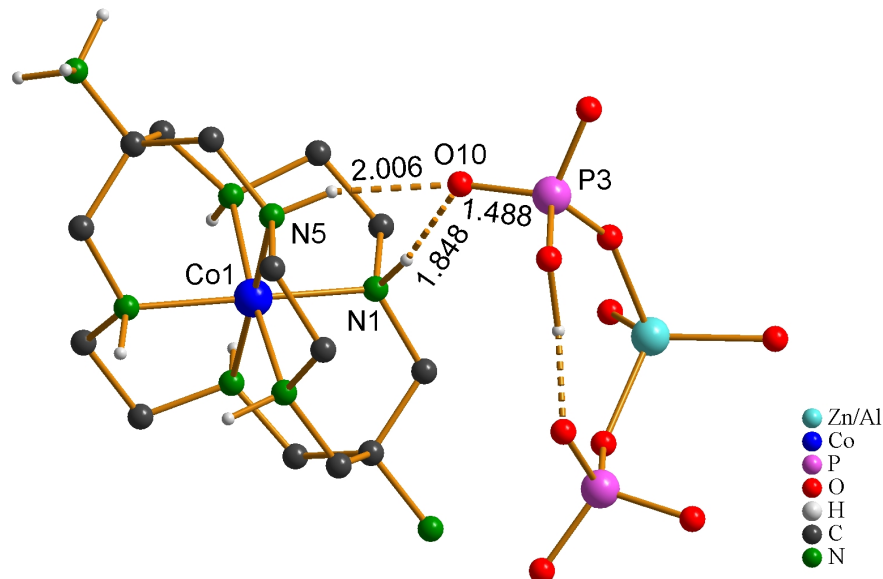


Abbildung 4.59 Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen des N1 und N5 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

aus (Abbildung 4.59). Diese haben Längen von 1.848 Å und 2.006 Å. Die Aminogruppen des N2 und N6 stehen in Wechselwirkung zu dem anderen Sauerstoffatom O9; hier betragen die Längen der N–H···O-Abstände 1.933 Å und 2.009 Å (Abbildung 4.60, S. 154).

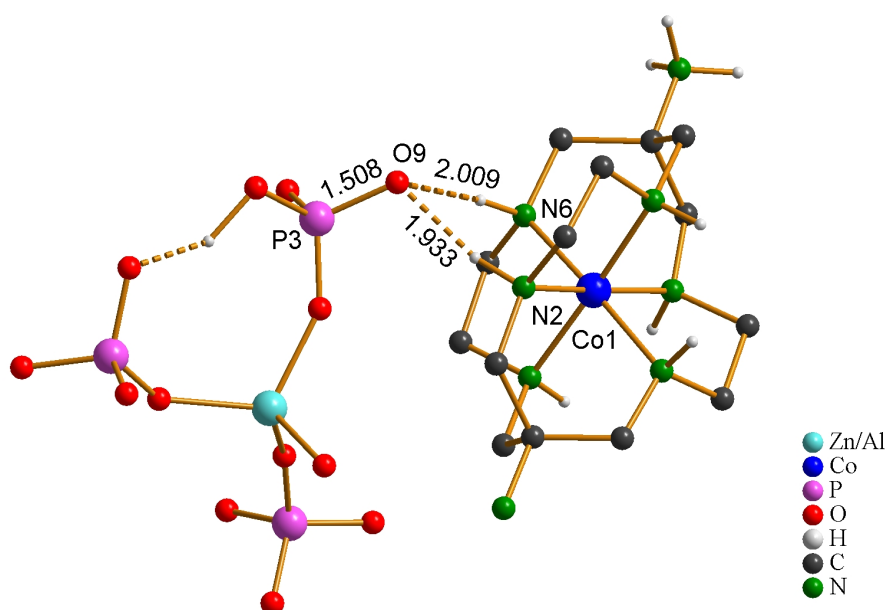


Abbildung 4.60 Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen des N2 und N6 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

Während die Sauerstoffatome O9 und O10 nicht protoniert sind und daher gut als Protonenakzeptoren der Aminogruppen fungieren können, liegen zwischen dem protonierten Atom O12 und dem Komplex keine attraktiven Wechselwirkungen vor. Die beiden verbliebenen sekundären Aminogruppen der Stickstoffatome N3 und N4 erfahren ebenfalls Wechselwirkungen zum anorganischen Gerüst. Hier liegt mit dem terminalen Sauerstoffatom O8 ein entsprechender Protonenakzeptor vor (Abbildung 4.61). In diesem Fall handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen, die mit 2.175 Å und 2.042 Å die schwächsten sind, die von den sekundären Aminogruppen zum Wirtgerüst des UH-9 ausgebildet werden. Die primäre Aminogruppe des N7 geht neben der Wasserstoffbrückenbindung zu ihrer symmetrieäquivalenten Aminogruppe noch schwache Bindungen zu den Gerüstsauerstoffatomen ein. Über die N...O-Abstände konnten die drei Sauerstoffatome O2, O4 und O5 als potentielle Akzeptoren angenommen werden, wobei allerdings nur Bindungen zu O4 und O5 geometrisch vernünftig sind, wie in Abbildung 4.62 dargestellt ist. Wie oben schon kurz erwähnt wurde, ist die Aminogruppe des N8 mit ihrem Symmetrieäquivalent über Kristallwassermoleküle verbunden, es treten keine Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf. Durch die relativ große Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen ist der Komplex letztendlich in einer Weise an das Wirtgerüst gebunden, die die Form eines Nestes vermittelt (Abbildung 4.63, S. 156).



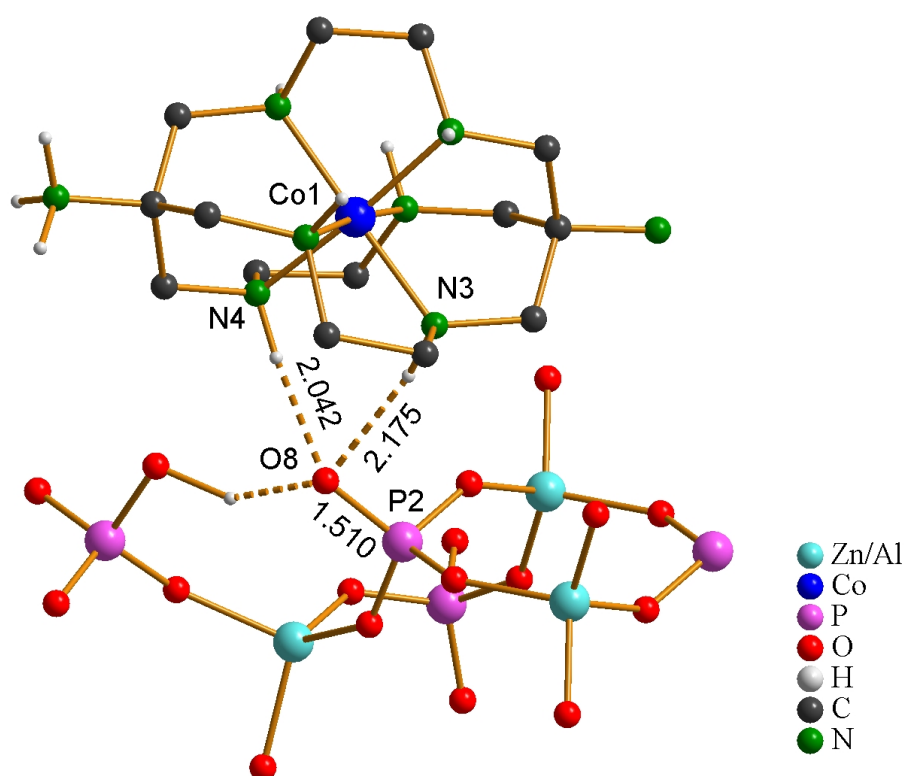


Abbildung 4.61 Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen des N3 und N4 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

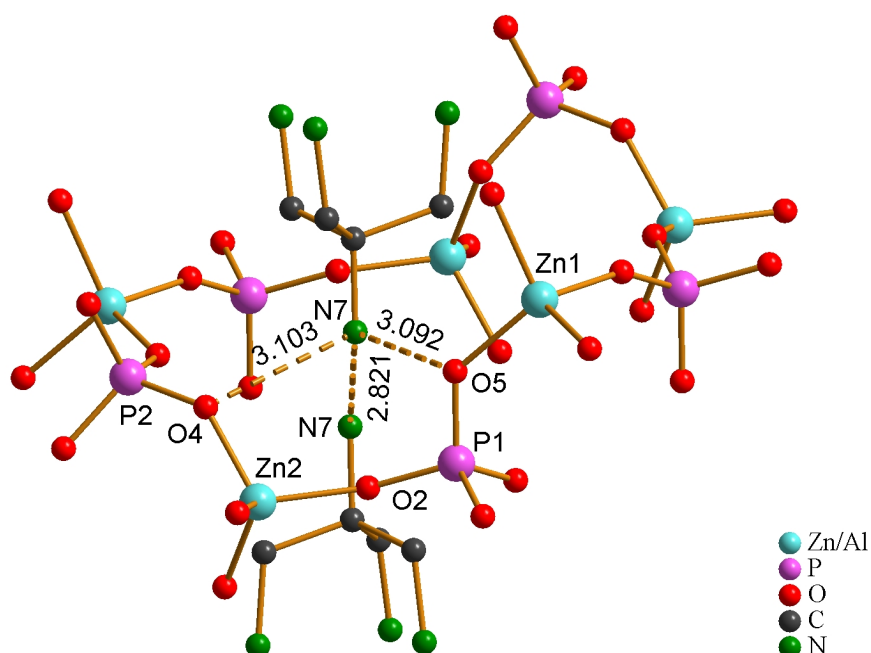


Abbildung 4.62 Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppe des N7 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

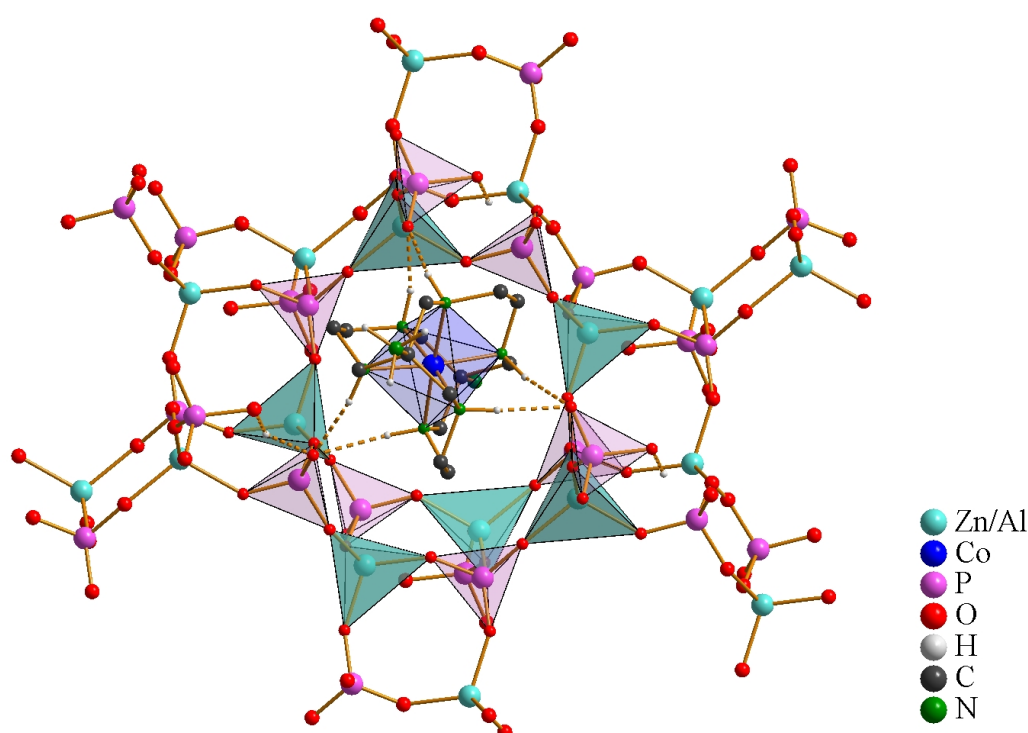


Abbildung 4.63 Kristallstruktur des UH-9: Umgebung des Komplexes, Blickrichtung ungefähr entlang seiner  $C_3$ -Achse. Die direkt benachbarten Gerüsttetraeder sind hervorgehoben.

In dem Bereich zwischen den Komplexschichten konnte in der Differenz-Fouriersynthese der Strukturanalyse eine hohe Restelektronendichte ausgemacht werden, deren Zuordnung zu vier Sauerstoffatomen von Kristallwassermolekülen sinnvoll erschien. Die zugehörigen Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt. Werden die Atompositionen voll besetzt, so sind die thermischen Auslenkungsparameter des OW3 mit  $0.24 \text{ \AA}^2$  unverhältnismäßig groß. Bei halb besetzter Position beträgt der Wert nur noch  $0.12 \text{ \AA}^2$ , was für Sauerstoffatome des Kristallwassers einen akzeptablen Wert darstellt und in der gleichen Größenordnung liegt wie die Werte der Atompositionen OW1, OW2 und OW4. Die Kristallwassermoleküle OW1 und OW4 bilden über Wasserstoffbrückenbindungen einen Viererring, wobei die Protonen nicht entlang der direkten  $O \cdots O$ -Abstände liegen, sondern etwas außerhalb des Viererrings, so dass sinnvolle  $O-H \cdots O$ -Bindungswinkel ermöglicht werden (Abbildung 4.64). Das Molekül OW1 bildet zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zu den Protonen H8D und H8E der primären Aminogruppe des N8 aus und verknüpft so zwei Komplexkationen, wie oben beschrieben. OW4 wiederum geht eine Wasserstoffbrückenbindung zum deprotonierten Sauerstoffatom O9 ein, was durch den Abstand von  $2.860 \text{ \AA}$  unterstrichen

wird. Vom dritten Proton H8C der primären Aminogruppe des N8 wird eine Bindung zum Kristallwassermolekül OW2 eingegangen. Eine Verknüpfung mit seinem Symmetrieäquivalent erfolgt über das halbbesetzte OW3 (Abbildung 4.65). Außerdem spricht der Abstand von 2.893 Å zwischen OW2 und dem Gerüstatom O10 für eine weitere Wasserstoffbrückenbindung.

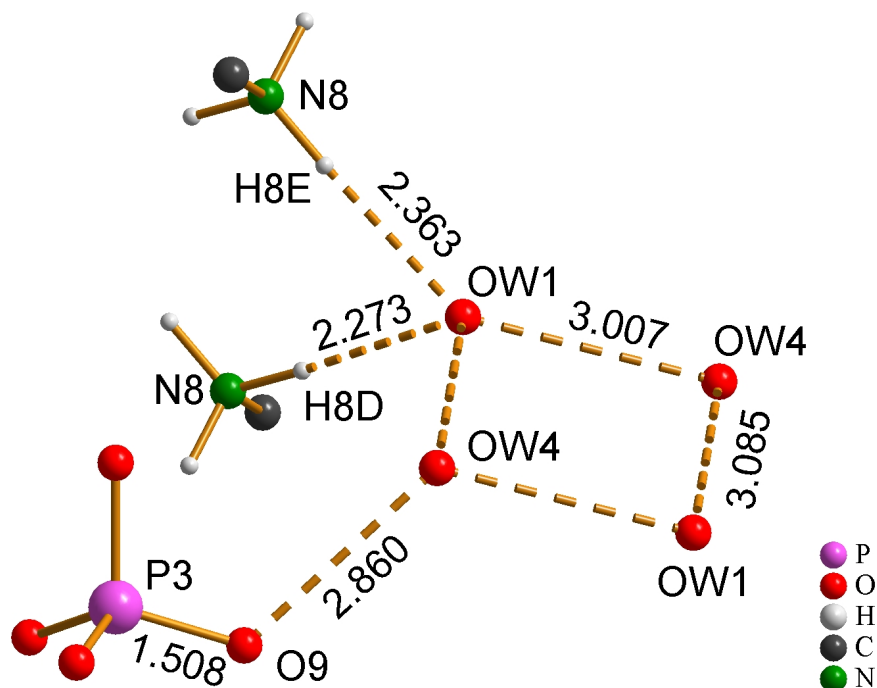


Abbildung 4.64 Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung der Kristallwassermoleküle OW1 und OW4. Abstände in Å angegeben.

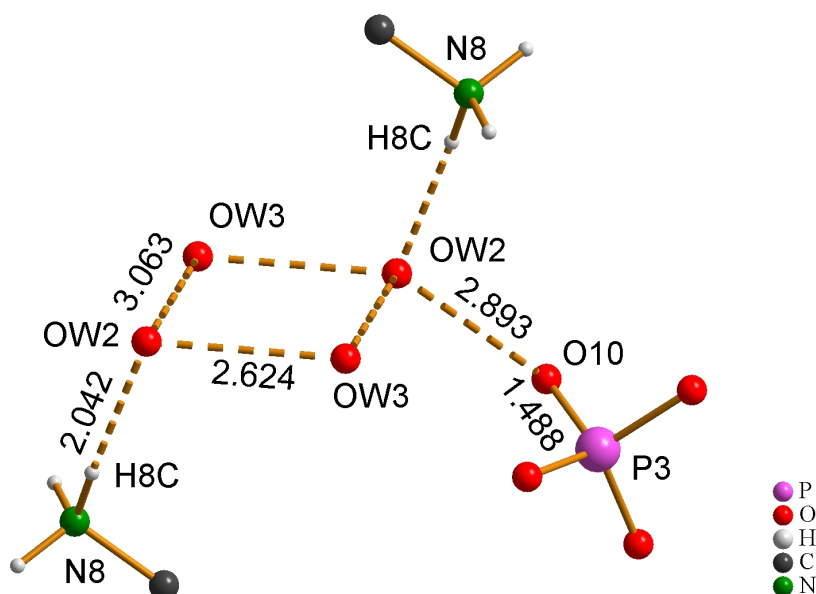


Abbildung 4.65 Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung der Kristallwassermoleküle OW2 und OW3. Abstände in Å angegeben.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

---

Der Cobaltkomplex liegt im UH-9 in seiner  $le_3$ -Konformation vor. Dabei resultieren Torsionswinkel von  $52.0^\circ$ ,  $55.8^\circ$  und  $55.9^\circ$ . Die Werte weichen damit kaum von denen ab, die im vergleichbaren Komplexchlorid beobachtet werde, wo sie zwischen  $54.4^\circ$  und  $54.7^\circ$  liegen. Durch die Wirt-Gast-Wechselwirkungen findet also keine spürbare Veränderung der Komplexgeometrie statt.

Bei der durch die Strukturanalyse bestimmten Summenformel  $(\text{Zn}_{1.18}\text{Al}_{0.82}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2)^{-3.18}$  beträgt die Gerüstladung  $-3.18$ . Damit sollte der Cobaltkomplex nahezu unprotoniert vorliegen. Über die primäre Aminogruppe des N7 erfolgt allerdings eine Wasserstoffbrückenbindung zu ihrem Symmetrieäquivalent, so dass hier, wie oben beschrieben, eine protonierte Aminogruppe pro zwei Komplexkationen vorliegen sollte, die allerdings nicht zur Hälfte besetzt sein muss. Die primäre Aminogruppe des N8 besitzt drei Kristallwassermoleküle, zu denen auch Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Es ist daher eher wahrscheinlich, dass beide primären Aminogruppen nur zu einem gewissen Grad protoniert sind, wobei dieser Wert von der Zusammensetzung des Wirtgerüsts abhängt. Möglicherweise ist das Verhältnis aus Zink und Aluminium im Wirtgerüst aber auch zum Zink verschoben, was eine Erniedrigung der Gerüstladung bedeuten würde. Bei einer Gerüstzusammensetzung von ca.  $(\text{Zn}_{1.4}\text{Al}_{0.6}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_2)^{-3.4}$  würde so ein  $[\text{Co}(\text{diAMH}_{0.25}\text{sar})]^{3.5+}$ -Komplex vorliegen. Die Bezeichnung des Komplexes macht deutlich, dass beide primären Aminogruppen nur zu je einem Viertel protoniert sind. Dies erscheint sinnvoll, da der pH-Wert in der UH-9-Synthese höher ist als z. B. in der Synthese des UH-6, in dem ein doppelt protonierter  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplex eingelagert ist. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Positionen der Kristallwassermoleküle mit Fluoridanionen, die als Mineralisator eingesetzt wurden, besetzt sind. Das würde bedeuten, dass der Komplex eine entsprechend höhere Ladung tragen müsste, wodurch ein höherer Protonierungsgrad des Cobaltkomplexes resultieren könnte. Die Existenz von Fluoridanionen könnte allerdings nur eine analytische Messung der UH-9-Kristalle klären, da eine Unterscheidung von Fluor- und Sauerstoffatomen in der Einkristallstrukturanalyse aufgrund der ähnlichen Atomformfaktoren und Radien nicht möglich ist. Allerdings konnte das Produkt bislang nur in einem Ansatz in Form weniger Kristalle erhalten werden, so dass hier zunächst weitere Anstrengungen unternommen werden müssten, um das Produkt in ausreichenden Mengen zu synthetisieren.

Die Bestimmung der Bond-valence-Beiträge in dem Zincoalumophosphat UH-9 konnte nur durchgeführt werden, indem einige vereinfachende Annahmen gemacht wurden. Diese betrafen die gemischt-besetzten Positionen des Zn1 und Zn2, bei denen der Parameter für  $r_0$  sich anteilig aus den entsprechenden Werten für Zn–O- und Al–O-Bindungen zusammensetzen muss. In dieser Arbeit wurden daher die Literaturwerte von  $r_0(\text{Zn–O})$  und  $r_0(\text{Al–O})$  mit den jeweiligen Besetzungsfaktoren der Elemente auf den Atompositionen multipliziert und die Summe dieser Werte in Gleichung 2.2 (vgl. Kapitel 2.7) eingesetzt. Diese vereinfachte Betrachtung ist sicherlich nur eine Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse und sollte daher mit gewissem Vorbehalt gesehen werden. Parallel dazu wurde die theoretisch zu erwartende Gesamtladung auf den jeweiligen Atompositionen berechnet, indem die Oxidationsstufen von Zink und Aluminium mit ihren Besetzungsgraden multipliziert und anschließend addiert wurden.

Es ergeben sich für die Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen mit Phosphor und den gemischt-besetzten Metallpositionen Beiträge, die in Tabelle 4.10 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.10 Bond-valence-Beiträge für die Bindungen zwischen O und P bzw. den Metallatomen im UH-9.

	Zn1	Zn2	P1	P2	P3	$\Sigma$
O1		0.72	1.29			2.01
O2		0.70	1.27			1.97
O3		0.72		1.23		1.95
O4		0.67		1.22		1.89
O5	0.57		1.30			1.87
O6	0.57		1.40			1.97
O7	0.56			1.28		1.84
O8				1.34		1.34
O9					1.34	1.34
O10					1.42	1.42
O11	0.60				1.35	1.95
O12					1.09	1.09
$\Sigma$	2.30	2.81	5.26	5.07	5.20	
Ladung gemäß Besetzungsgrad	2.17	2.65				

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Für die Phosphoratome liegen diese um den zu erwartenden Wert von 5. Für die gemischt-besetzten Positionen des Zn1 und Zn2 ergeben sich erwartungsgemäß Werte, die zwischen den Wertigkeiten von Zn (2) und Aluminium (3) liegen. Sie stimmen in guter Näherung mit den Werten überein, die sich aus der Summe der Teilladungen ergeben. Für die Sauerstoffatome müssen teilweise noch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden. Die Beiträge, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen zustande kommen, sind in Tabelle 4.11 und Tabelle 4.12 aufgelistet.

Tabelle 4.11 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{O}$ -Bindungen im UH-9.

	Übertrag aus Tab. 4.10	O12	OW2	OW4	$\Sigma$
O8	1.34	0.25			1.59
O9	1.34			0.16	1.50
O10	1.42		0.15		1.57

Tabelle 4.12 Bond-valence-Beitrag des Protonendonors O12 durch die  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ -Bindung im UH-9.

	Übertrag aus Tab. 4.10	O8	$\Sigma$
O12	1.09	0.75	1.84

Während für das protonierte Sauerstoffatom O12 eine ausreichende Angleichung an den Wert 2 erfolgt ist, müssen für die Atome O8, O9 und O10 noch die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen des Cobaltkomplexes berücksichtigt werden. Die Bond-valence-Beiträge sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst, wobei die Stickstoffatome nicht mit ihren tatsächlichen Atomnamen, sondern allgemein als N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> angegeben sind.

Tabelle 4.13 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-9.

	Übertrag aus Tab. 4.10 und 4.11	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	$\Sigma$
O4	1.89	0.09		1.98
O5	1.87	0.10		1.97
O8	1.59	0.15	0.11	1.85
O9	1.50	0.20	0.13	1.83
O10	1.57	0.26	0.15	1.98

Letztlich bestätigen die Bond-valence-Rechnungen die Ergebnisse der Strukturanalyse sowie die dabei resultierenden Atomabstände und Wechselwirkungen zwischen SDA und Wirtgerüst.

Mit dem Zincoalumophosphat UH-9 konnte ein im Vergleich zum UH-6 höherkondensiertes Metallophosphat synthetisiert werden. Die negative Gerüstladung fällt gleichzeitig auch geringer aus, wobei dennoch eine große Anzahl an Wechselwirkungen mit dem SDA erfolgt. Die Tatsache, dass sich im UH-9 Schichten aus Cobaltkomplexen bilden, die über Kristallwassermoleküle verknüpft sind, spricht hier zwar für etwas geringere Wirt-Gast-Wechselwirkungen und eine gewisse Separation des SDAs vom Wirtgerüst. Es kann allerdings nicht generell festgestellt werden, dass eine Substitution des Zink durch andere höher geladene Kationen wie Aluminium zu Wirtstrukturen führt, die sich durch geringere Wirt-Gast-Wechselwirkungen auszeichnen. Das in Kapitel 4.7 beschriebene Aluminiumzincophosphat UH-13, das unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen synthetisiert wurde, zeichnet sich z. B. durch eine Raumnetzstruktur aus, in deren Hohlräumen die Cobaltkomplexe eingelagert sind. Obwohl sie ebenfalls nur eine partielle Protonierung aufzuweisen scheinen, gehen dennoch alle Aminogruppen des Komplexes Wasserstoffbrückenbindungen zum Wirtgerüst ein.

Die Synthesebedingungen, die zur Bildung des UH-9 führen, sind noch nicht verstanden, zumal eine Reproduktion bislang nicht gelungen ist. Die Reaktionsparameter, die in Abschnitt 3.4.5 aufgeführt sind, scheinen sehr sensibel auf leichte Veränderungen zu reagieren, was sich auch daran gezeigt hat, dass bei dem Versuch, UH-9 zu reproduzieren, ausschließlich das erwähnte UH-13 erhalten wurde.

## 4.4 Das Zincophosphat UH-10: $[(\text{Co}(\text{diAMHsar}))_2] [(\text{Zn}_2(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4))_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

### 4.4.1 Kristallstruktur des UH-10

Die Synthese des UH-10 stellt eine Modifikation der UH-6-Synthese dar, bei der untersucht werden sollte, inwiefern eine Erhöhung der Reaktionstemperatur – in diesem Falle auf 150 °C - 170 °C – Einfluss auf die entstehende Phase nehmen kann. So könnte gegebenenfalls im Vergleich zum niedrig-kondensierten anorganischen Gerüst des UH-6 eine stärkere Vernetzung beobachtet werden.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte das neuartige Zincophosphat UH-10 isoliert werden. Es fällt in Form von orangefarbenen Kristallen an (Abbildung 4.66).

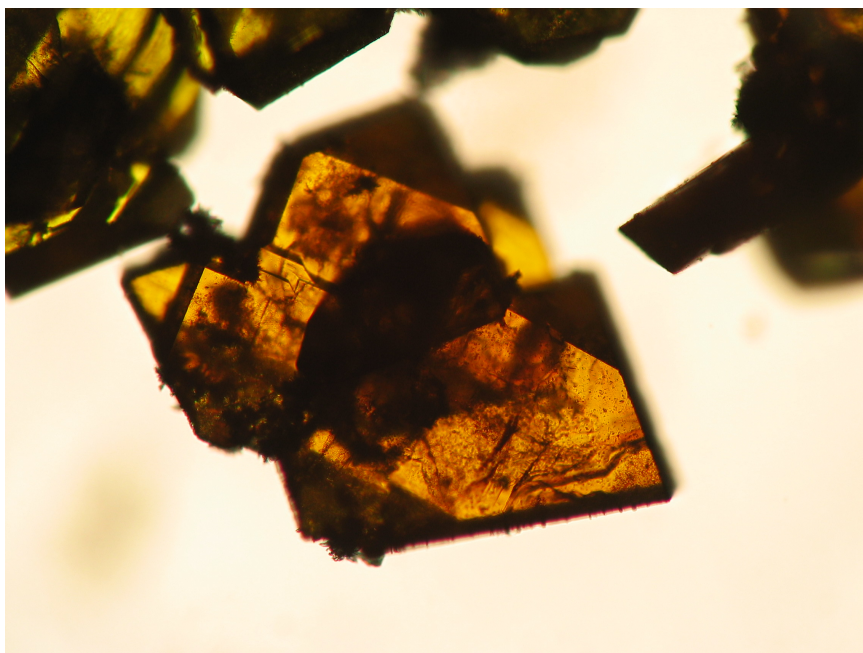


Abbildung 4.66 Lichtmikroskopische Aufnahme von UH-10-Kristallen.

UH-10 ist eng mit dem Zincophosphat UH-6 verwandt. Die Kristallstruktur besteht ebenfalls aus parallel verlaufenden Kettensträngen, die aus Zink- bzw. Phosphattetraedern aufgebaut werden und ein ähnliches Verknüpfungsprinzip wie im UH-6 aufweisen (Abbildung 4.67). Zwischen den Ketten sind  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplexe eingelagert, die die  $1e_3$ -Konformation aufweisen. UH-10 kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$ , die Gitterparameter betragen  $a = 9.904(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.683(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.168(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 93.92(1)^\circ$ . Die Elementarzelle ist damit nahezu doppelt so groß wie die des UH-6. Die



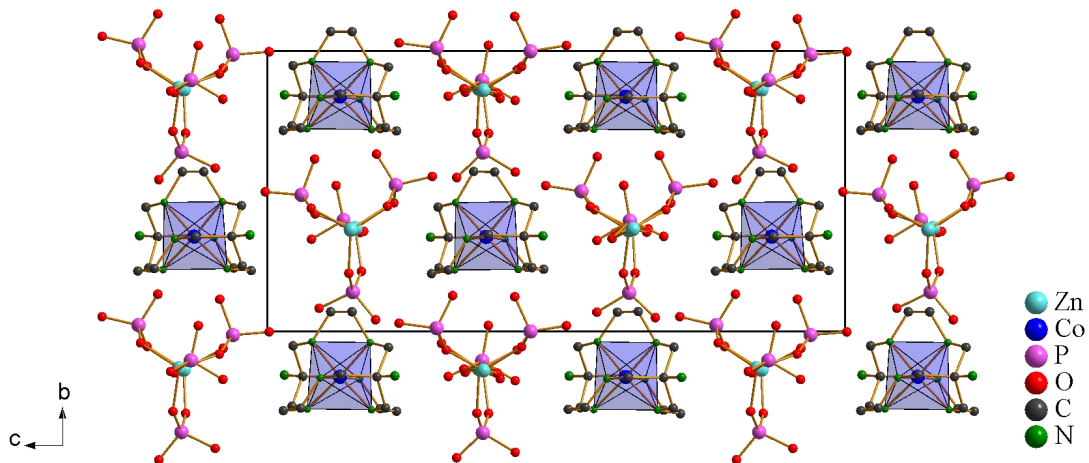


Abbildung 4.67 Kristallstruktur des UH-10. Blickrichtung entlang der Kettenstränge. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

berechnete Dichte beträgt  $2.129 \text{ g/cm}^3$  und das Verhältnis SDA : Zn : P ist wie im UH-6 1 : 2 : 4.

Auch im UH-10 ist wie beim UH-6 lediglich das  $le_3$ -Konformer des Cobaltkomplexes eingelagert, allerdings befinden sich hier pro Elementarzelle zwei Komplexe auf nicht-äquivalenten Positionen. Sie werden hier im Folgenden als Komplex A und Komplex B bezeichnet (Abbildung 4.68). Das anorganische Gerüst wird durch zwei Kettenstrukturen gebildet, die sich leicht voneinander unterscheiden und im Folgenden als Kette 1 bzw. Kette 2 bezeichnet werden (Abbildung 4.69, S. 164). Der Hauptunterschied besteht in

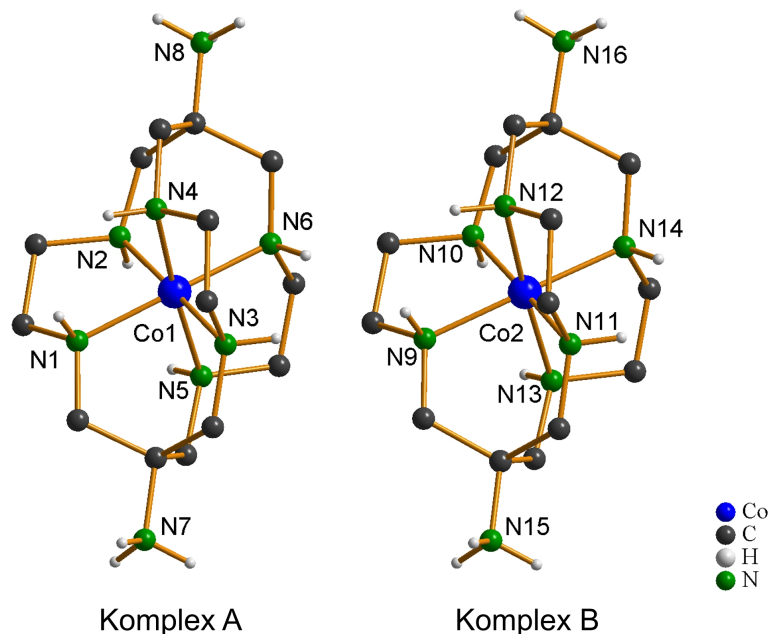


Abbildung 4.68 Kristallstruktur des UH-10: Die beiden nicht-äquivalenten Cobaltkomplexe. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

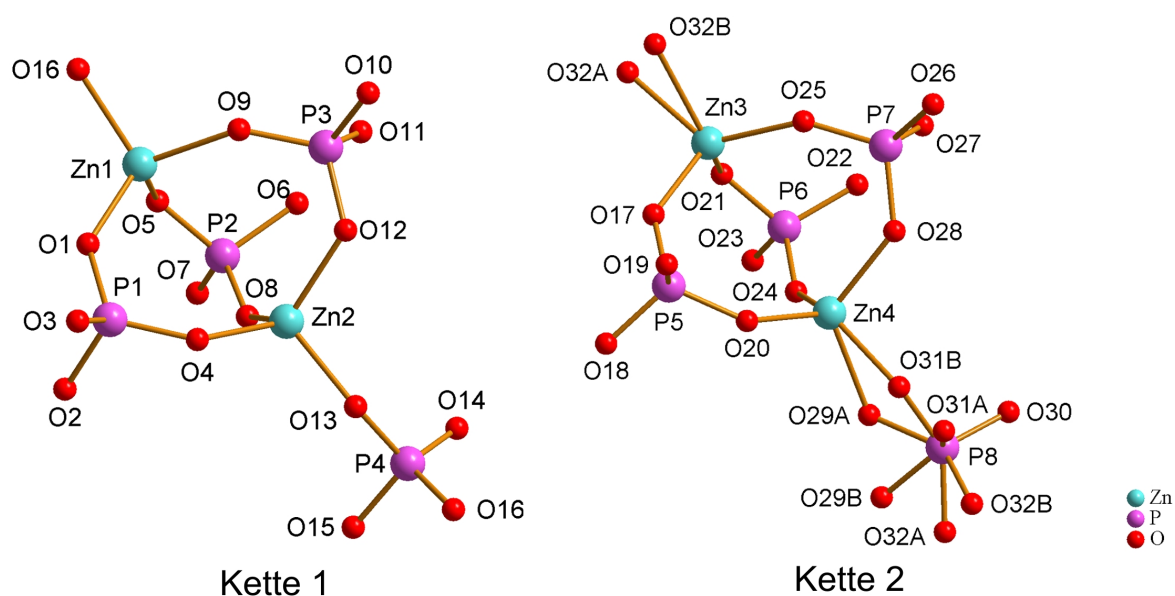


Abbildung 4.69 Kristallstruktur des UH-10: Die beiden nicht-äquivalenten Ketteneinheiten.

dem Phosphattetraeder des P8 in Kette 2, bei dem die Lagen der Sauerstoffatome fehlgeordnet sind. Dabei weisen die Lagen der Atome O29A, O30A und O32A einen Besetzungsgrad von 0.6 auf und bilden mit dem Atom O30 eine tetraedrische Koordination um P8, während die Lagen der Atome O29B, O30B und O32B einen Besetzungsgrad von 0.4 besitzen und mit O30 die zweite tetraedrische Koordination um P8 bilden. Die Besetzungsgrade wurden in der Strukturanalyse so bestimmt, dass sich vernünftige thermische Auslenkungsparameter der betroffenen Atome ergaben.

Bei der Strukturverfeinerung wurden alle Gerüstatome anisotrop verfeinert. Die einzigen Ausnahmen bildeten dabei die Sauerstoffatome O10, O29A, O29B, O31A, O31B, O32A und O32B, bei denen eine anisotrope Verfeinerung zu keinen sinnvollen Parametern führte. Auch das Kristallwassermolekül auf der Position OW1 wurde isotrop verfeinert. In den Cobaltkomplexen wurden lediglich die Zentralkationen anisotrop verfeinert. Die an die Kohlenstoffatome und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden geometrisch sinnvoll berechnet und mit den benachbarten Atomen mit verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome in der anorganischen Wirtstruktur wurden nicht aus der Restelektronendichte bestimmt, sondern indirekt ermittelt, indem die Länge der P–O-Bindungen betrachtet und hieraus auf die Existenz von Hydroxygruppen geschlossen wurde.

Im UH-10 erfolgt der Aufbau der Ketten über alternierende ecken-verknüpfte Zink- und Phosphattetraeder, wobei zwei Zinkatome zum einen über drei  $[\text{HPO}_4]$ -Gruppen verbunden sind, was zu der bekannten Propeller-Baueinheit führt, wie sie ebenfalls im UH-6 auftritt (vgl. Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.4) Auf der anderen Seite erfolgt eine weitere Verbindung über eine  $[\text{PO}_4]$ -Gruppe, die im Falle des P8 fehlgeordnet ist (Abbildung 4.69). In Kette 1 bewegen sich die Zn–O-Bindungslängen in einem Bereich von 1.909 Å bis 1.975 Å, die O–Zn–O-Bindungswinkel liegen zwischen  $98.6^\circ$  und  $119.4^\circ$ , wobei sich ein Durchschnittswert von  $109.3^\circ$  ergibt; die Standardabweichung beträgt  $6.5^\circ$ . Die  $[\text{ZnO}_4]$ -Gruppen bilden damit leicht verzerrte Tetraeder, wie sie auch im UH-6 auftreten. Die P–O-Bindungslängen bewegen sich im Bereich von 1.477 Å bis 1.597 Å, die entsprechenden Winkel liegen zwischen  $103.4^\circ$  und  $115.3^\circ$ . Der Mittelwert beträgt hier  $109.4^\circ$  und die Standardabweichung  $3.5^\circ$ .

In Kette 2 ergeben sich durch die Fehlordnung um P8 sehr starke Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie. Die Zn–O-Bindungslängen variieren von 1.909 Å bis 2.147 Å, während die zugehörigen Winkel Werte von  $91.3^\circ$  bis  $130.2^\circ$  annehmen. Die Phosphatgruppen der Atome P5, P6 und P7 haben P–O-Abstände von 1.495 Å bis 1.595 Å und O–P–O-Winkel von  $103.5^\circ$  bis  $115.3^\circ$  mit einem Durchschnittswert von  $109.4^\circ$  (Standardabweichung  $3.5^\circ$ ). Damit können sie als leicht verzerrte Tetraedereinheiten bezeichnet werden. Die Phosphatgruppe um P8 liegt als fehlgeordneter Tetraeder vor, bei dem die Lagen zweier Phosphattetraeder gegeneinander versetzt sind, wobei ein Besetzungsverhältnis von 6 : 4 durch die Strukturanalyse bestimmt wurde.

Die Verknüpfung der Ketten untereinander erfolgt ähnlich wie im UH-6. Auch im UH-10 liegt ein Kristallwassermolekül vor, das Bindungen zu zwei benachbarten Ketten eingeht. Dabei werden zwei Ketten des Typs 1 miteinander verbunden (Abbildung 4.70, S. 166). Die O...O-Abstände von 2.657 Å zum O2 und 2.637 Å zum O7 belegen diesen Befund. Das Sauerstoffatom O2 besitzt einen Abstand zu P1 von 1.597 Å, was eine Protonierung wahrscheinlich macht. Damit fungiert O2 als Protonendonator zum Kristallwassermolekül OW1, während O7 ein Protonenakzeptor ist. In Kette 1 kann außerdem eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei benachbarten Phosphattetraedern ausgemacht werden. Die Protonierung des Sauerstoffatoms O6 wird durch den P–O-Abstand von 1.589 Å bestätigt. Der Abstand

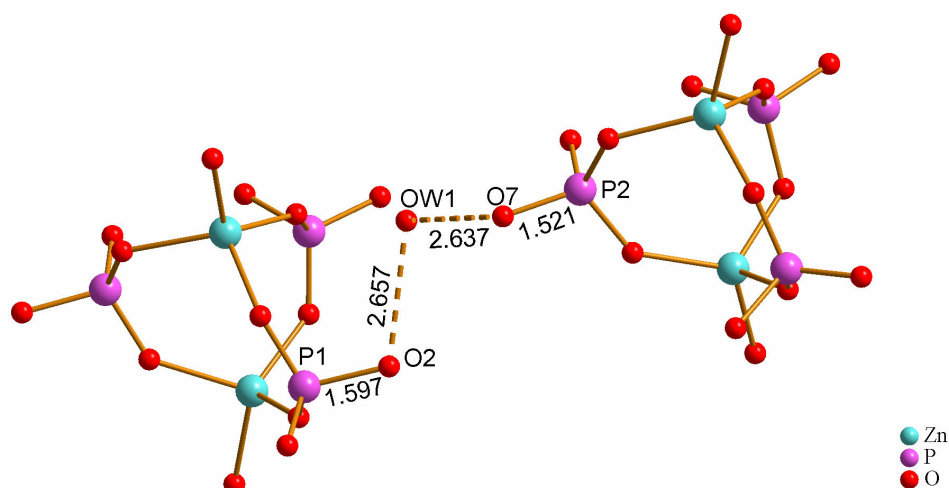


Abbildung 4.70 Kristallstruktur des UH-10. Verknüpfung zweier Kettenstränge durch das Kristallwassermolekül. Abstände in Å angegeben.

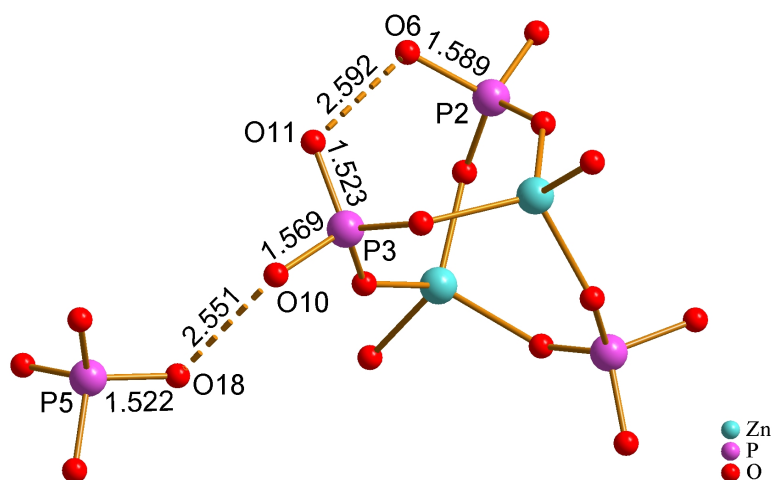


Abbildung 4.71 Kristallstruktur des UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-10. Abstände in Å angegeben.

von 2.592 Å zwischen O6 und O11 kann als Nachweis für die Existenz der Wasserstoffbrückenbindung angesehen werden (Abbildung 4.71). Eine Verknüpfung zu Kette 2 erfolgt über das Sauerstoffatom O10. Die P–O-Bindungslänge von 1.569 Å spricht für eine Hydroxygruppe, wobei als Protonenakzeptor das Sauerstoffatom O18 in Kette 2 vorliegt (Abbildung 4.71). Der Abstand zwischen den Atomen P4 und O15 beträgt 1.565 Å und liegt in einem Bereich, der weder eindeutig für eine Protonierung des O15 ( $> 1.58$  Å) noch für eine  $\text{O}_3\text{PO}^-$ -Gruppe spricht ( $< 1.52$  Å). Da um O15 allerdings kein Protonenakzeptor ausgemacht werden kann, wird es deprotoniert vorliegen und seinerseits als Protonenakzeptor der benachbarten primären Aminogruppe fungieren, auf die weiter unten eingegangen wird.

Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen zwei Ketten des

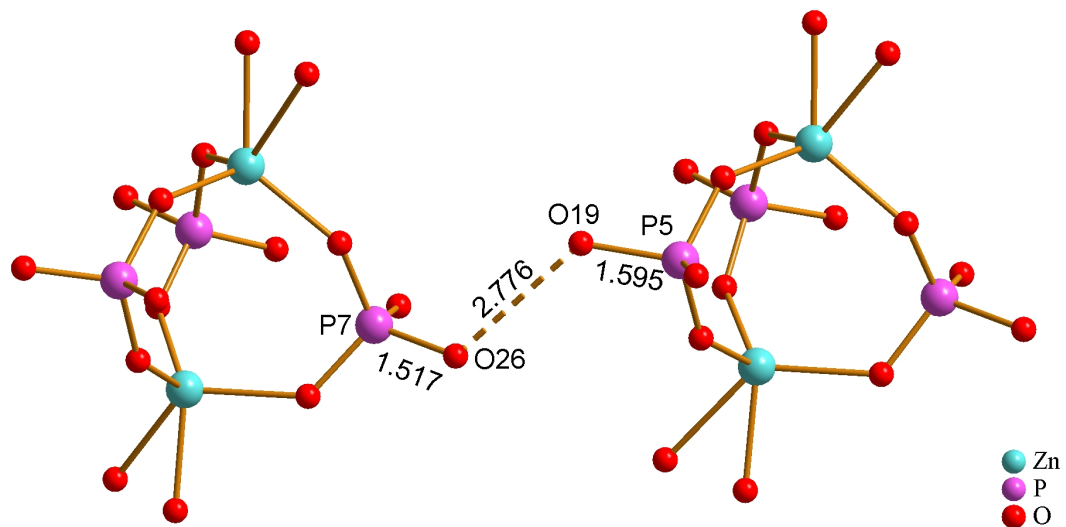


Abbildung 4.72 Kristallstruktur des UH-10. Verknüpfung zweier Ketten des Typs 2 durch eine  $\text{P}-\text{O}^--\text{H}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung. Abstände in Å angegeben.

Typs 2 ausgebildet. Dabei ist das Sauerstoffatom O19 protoniert, während O26 als Protonenakzeptor fungiert (Abbildung 4.72). Durch eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung erfolgt eine Verknüpfung der Ketten vom Typ 1 und 2. Der P–O-Abstand zwischen O23 und P6 von 1.589 Å deutet auf eine Hydroxygruppe hin, das Sauerstoffatom O3 ist hierbei der Protonenakzeptor (Abbildung 4.73). Ebenso wie in Kette 1 liegt auch in Kette 2 eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei benachbarten Phosphatgruppen vor. Sie wird zwischen den Atomen O27 und O22 ausgebildet (Abbildung 4.73).

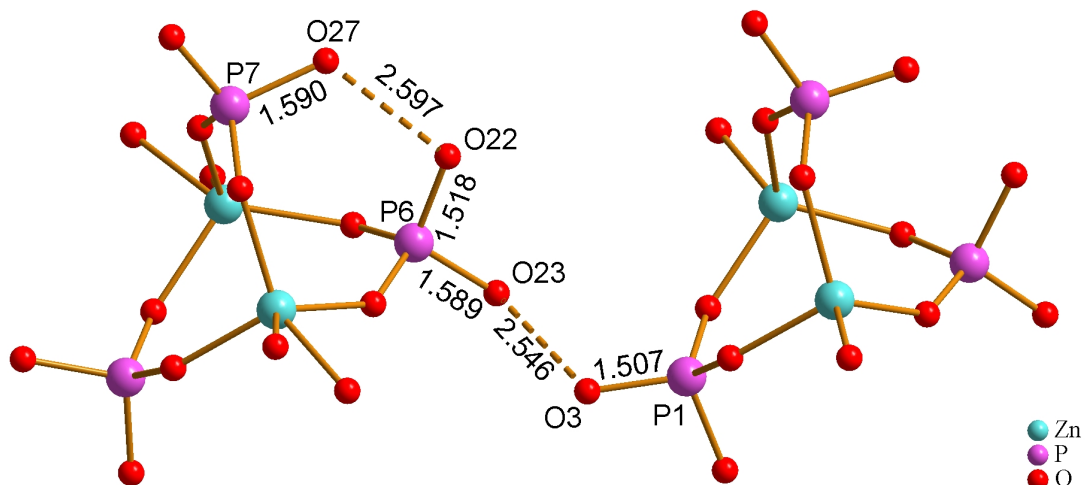


Abbildung 4.73 Kristallstruktur des UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-10. Abstände in Å angegeben.

Weitere P–O-Bindungslängen, die eine Protonierung von Sauerstoffatomen der Kette des Typs 2 wahrscheinlich machen, können nur noch in der

fehlgeordneten Phosphatgruppe um P8 ausgemacht werden. Eine eindeutige Zuordnung aufgrund der Bindungslängen ist aber gerade hier nicht sinnvoll, außerdem können um die Sauerstoffatome auch keine weiteren Sauerstoffatome ausgemacht werden, die als Protonenakzeptoren angesehen werden können. Ein vergleichbarer Fall liegt in der Phosphatgruppe des P4 vor. Damit liegen in beiden Kettentypen jeweils drei  $[\text{HPO}_4]^-$  und eine – in Kette 2 fehlgeordnete –  $[\text{PO}_4]^-$ -Gruppe vor, wodurch nochmals die Verwandtschaft zum UH-6 unterstrichen wird.

Bezogen auf die gesamte Kristallstruktur ergibt sich damit folgendes Bild: Die Kette 1 ist über zwei Kristallwassermoleküle pro Wiederholungseinheit mit zwei Ketten des Typs 1 und über  $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ -Bindungen zu zwei Ketten des Typs 2 verbunden, während Ketten des Typs 2 über  $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$ -Bindungen zu vier benachbarten Ketten verbunden sind, jeweils zwei Ketten des Typs 1 und 2 (Abbildung 4.74). In den Hohlräumen zwischen den Ketten befinden sich die beiden nicht-äquivalenten Cobaltkomplexe. Komplex A ist dabei von einer Kette des Typs 1 und drei des Typs 2 umgeben, Komplex B von drei Ketten des Typs 1 und einer des Typs 2. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten können die Umgebungen der Komplexe als Käfige betrachtet werden. Die Fenster der Käfige sind elliptisch, wie anhand von Abbildung 4.75 und Abbildung 4.76 (S. 170) deutlich wird.

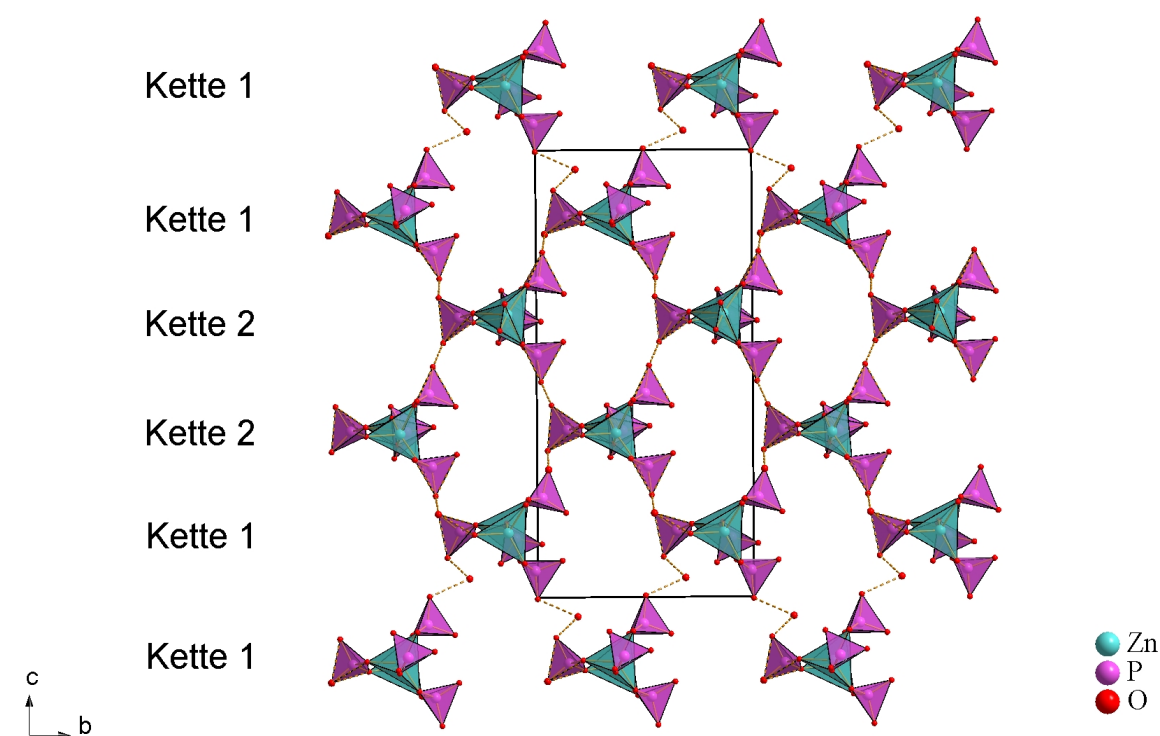


Abbildung 4.74 Kristallstruktur des UH-10: Verknüpfungsprinzip der Ketten.



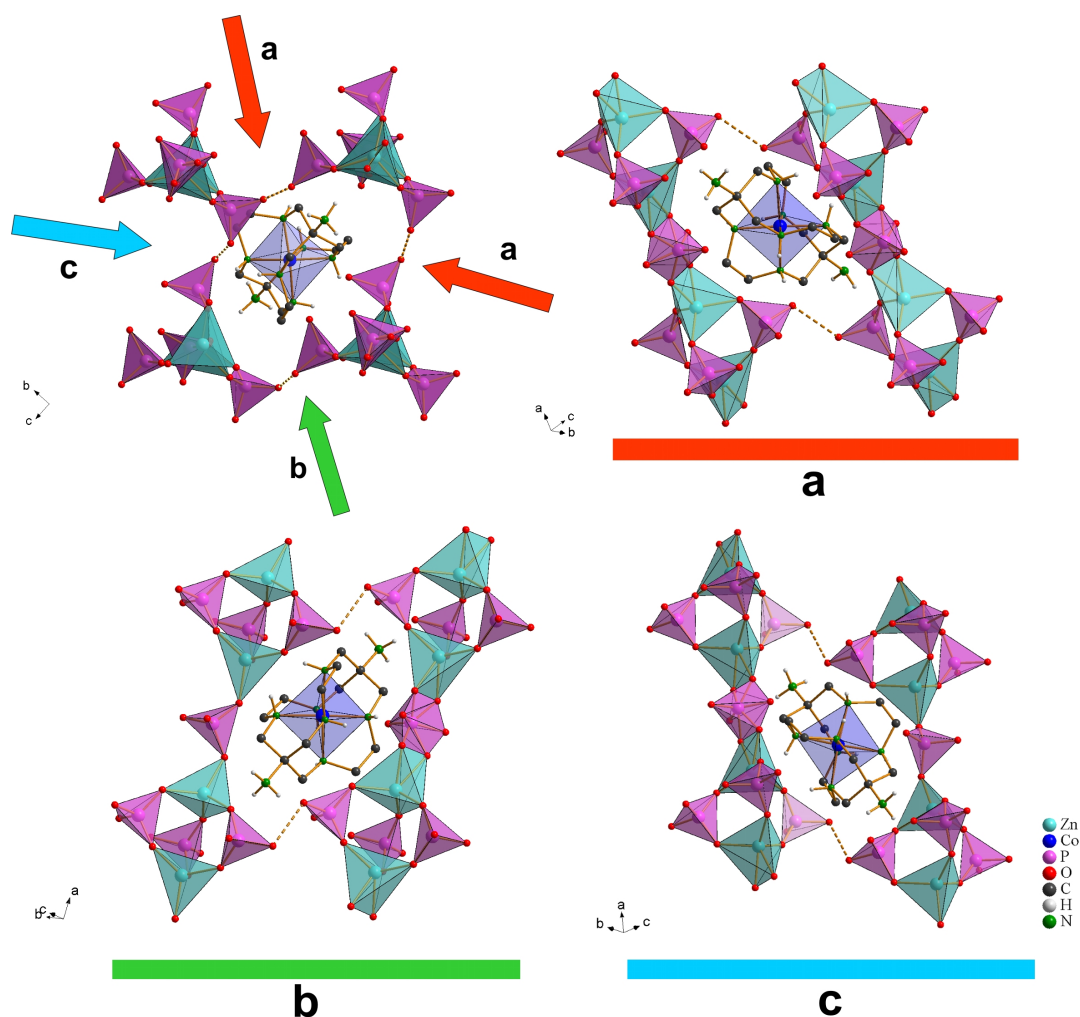


Abbildung 4.75 Kristallstruktur des UH-10: Käfigartige Umgebung des Komplexes A. Die in dem oberen linken Bild verdeckten Fenster sind durch die farbigen Pfeile markiert und werden in den anderen Abbildungen dargestellt.

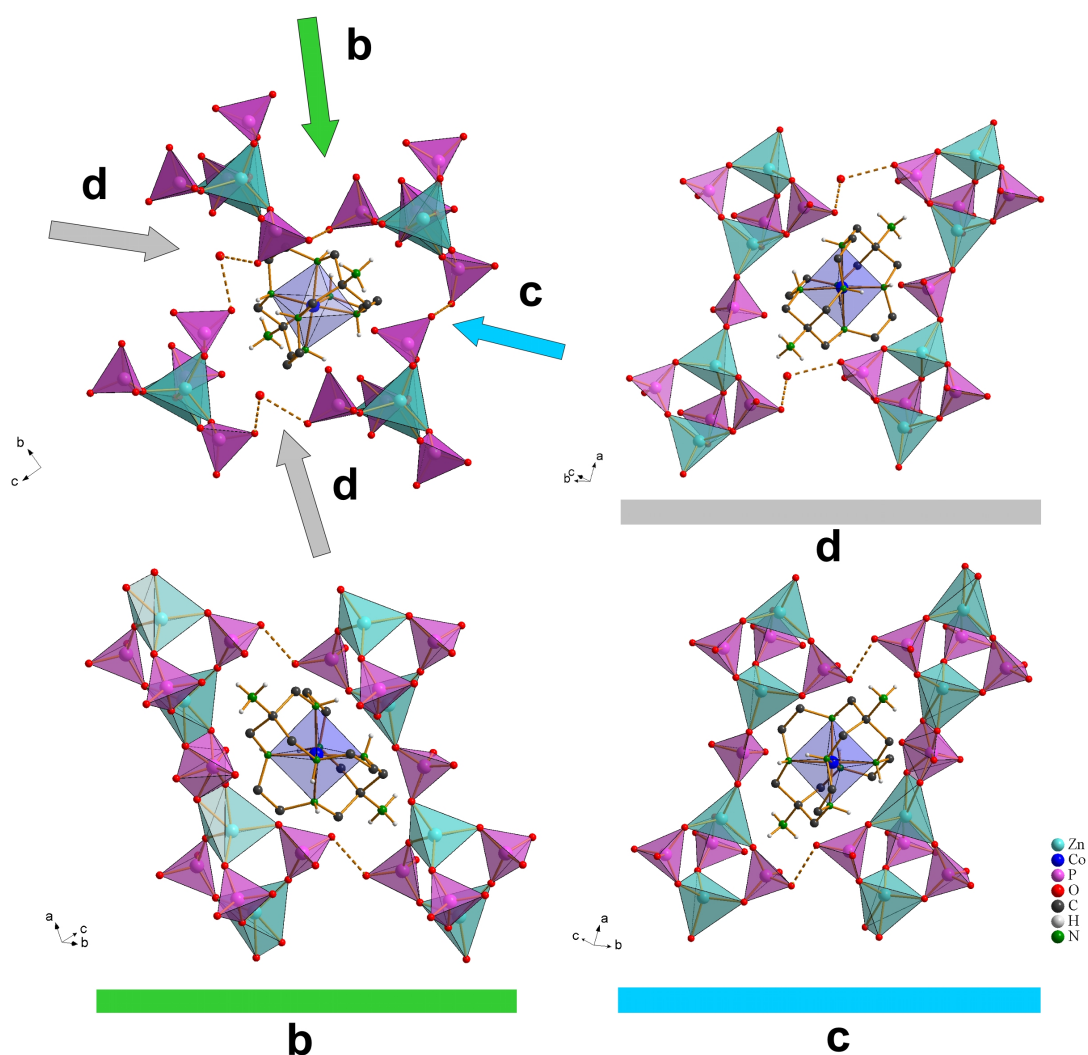


Abbildung 4.76 Kristallstruktur des UH-10: Käfigartige Umgebung des Komplexes B. Die in dem oberen linken Bild verdeckten Fenster sind durch die farbigen Pfeile markiert und werden in den anderen Abbildungen dargestellt. Die Bezeichnungen b und c bezeichnen dieselben Fenster wie in Abbildung 4.75.

Auch im UH-10 wird die stark strukturdirigierende Wirkung des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplexes deutlich, wenn man die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen betrachtet, die zwischen den Aminogruppen der Komplexe des Typs A und des Typs B und dem Gerüst ausgebildet werden. Als gemeinsames Merkmal kann festgehalten werden, dass in beiden Komplexen alle Protonen der Aminogruppen Wasserstoffbrücken zu Gerüstsauerstoffatomen ausbilden, die sich teilweise drastisch in ihren Bindungslängen unterscheiden. In Komplex A bilden die Aminogruppen des N1 und N4 gemeinsame Wasserstoffbrückenbindungen zu O26 aus (Abbildung 4.77), wobei gerade die letzte mit 2.234 Å als extrem lang und damit schwach ausgeprägt angesehen werden muss. Weitere gemeinsame Wasserstoff-



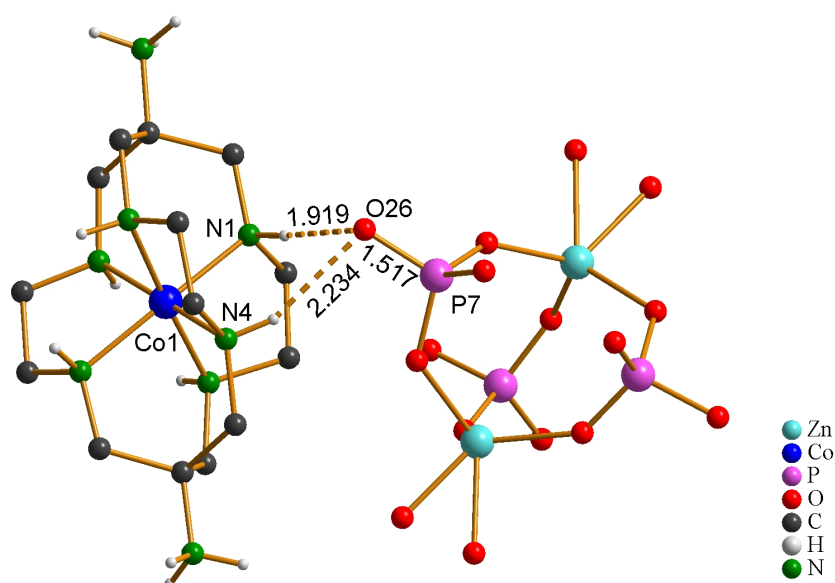


Abbildung 4.77 Umgebung des SDAs im UH-10: Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N4 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

brückenbindungen werden zwischen den Aminogruppen des N2 und N5 und dem Sauerstoffatom O30 der fehlgeordneten Phosphatgruppe gebildet, die deutlich stärker als die beiden zuvor beschriebenen sind (Abbildung 4.78). Die Stickstoffatome N3 und N6 haben im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Stickstoffatomen kein gemeinsames Sauerstoffatom als Protonenakzeptor; die Aminogruppe des N3 besitzt O12 als Protonenakzeptor, während N6 eine Wasserstoffbrückenbindung zu O10 bildet (Abbildung 4.79, S. 172). Auch

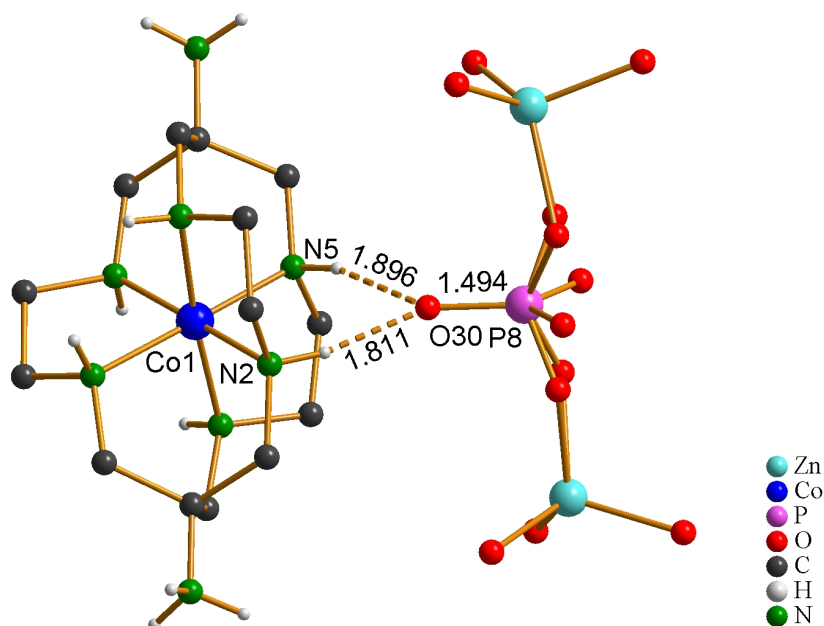


Abbildung 4.78 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N2 und N5 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

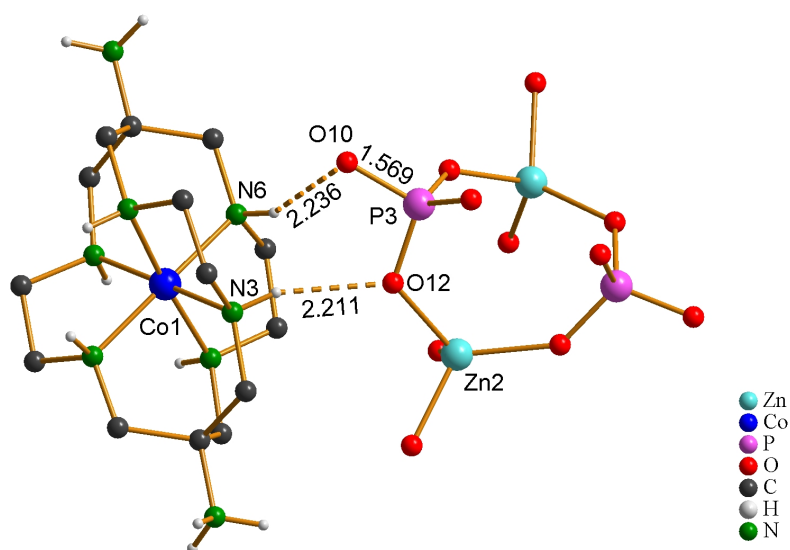


Abbildung 4.79 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N3 und N6 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

diese H...O-Bindungen sind mit einer Länge von 2.211 Å bzw. 2.236 Å sehr schwach. Im Falle des O12 ist dies nicht ungewöhnlich, da dieses Atom Zn2 und P3 verbindet und daher keine negative Ladung trägt, wie es bei den terminalen unprotonierten Sauerstoffatomen der Fall ist. Die primäre Aminogruppe des N7 ist durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den zwei terminalen Sauerstoffatomen O18 und O22 der Kette 2 sowie dem Atom O16 der Kette 1 verbunden, das zwischen Zn1 und P4 liegt (Abbildung 4.80). Die Aminogruppe des N8 ist über Wasserstoffbrückenbindungen nur mit Sauerstoffatomen der Kette 2 verbunden (Abbildung 4.81, S. 173). Dabei findet eine Koordinierung von insgesamt drei Kettensträngen des Typs 2 statt. Die Protonenakzeptoren sind zum einen die Atome O19 und O27. Über das

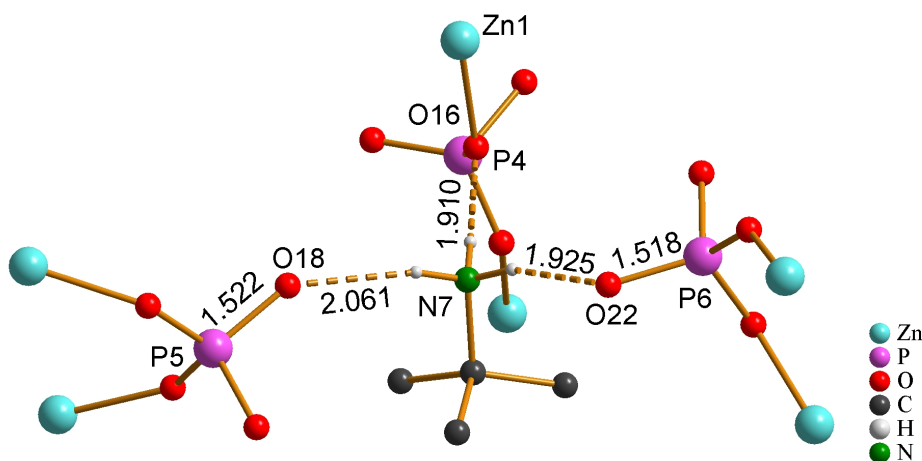


Abbildung 4.80 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen des Atoms N7 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

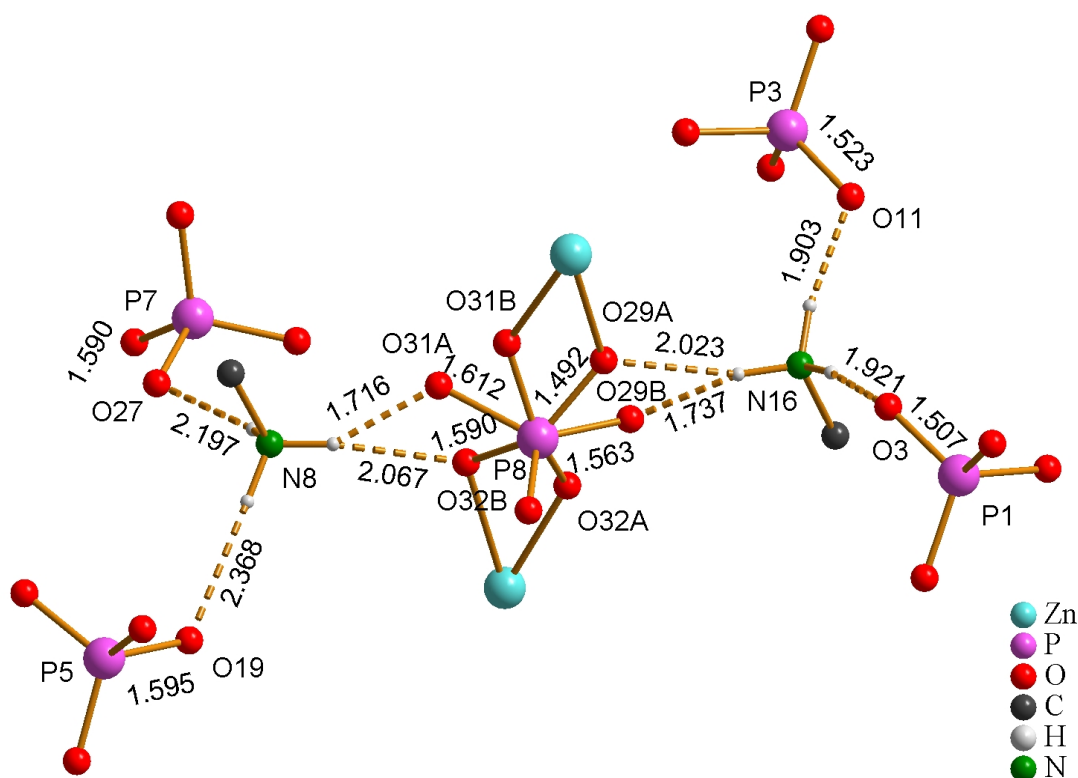


Abbildung 4.81 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N8 und N16 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

dritte Wasserstoffatom der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe treten Wechselwirkungen zur fehlgeordneten Phosphatgruppe auf. Dabei sind die Atome O31A und O31B geeignete Protonenakzeptoren, wobei O31A mit 1.716 Å den kürzeren O...H-Abstand aufweist. Auf der anderen Seite werden allerdings auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der fehlgeordneten Phosphatgruppe und der primären Aminogruppe des N16 in Komplex B ausgebildet, wie ebenfalls in Abbildung 4.81 gezeigt wird. Hieran sind die Atome O29A und O29B beteiligt. In diesem Fall ist die Wasserstoffbrückenbindung zum O29B mit 1.737 Å am kürzesten. Es zeigt sich hier, dass jeder der fehlgeordneten Tetraeder um P8 zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen der Atome N8 und N16 eingeht, wobei für jeden Tetraeder eine relativ kurze Wasserstoffbrückenbindung von ca. 1.7 Å und eine deutlich längere mit ca. 2.0 Å resultiert.

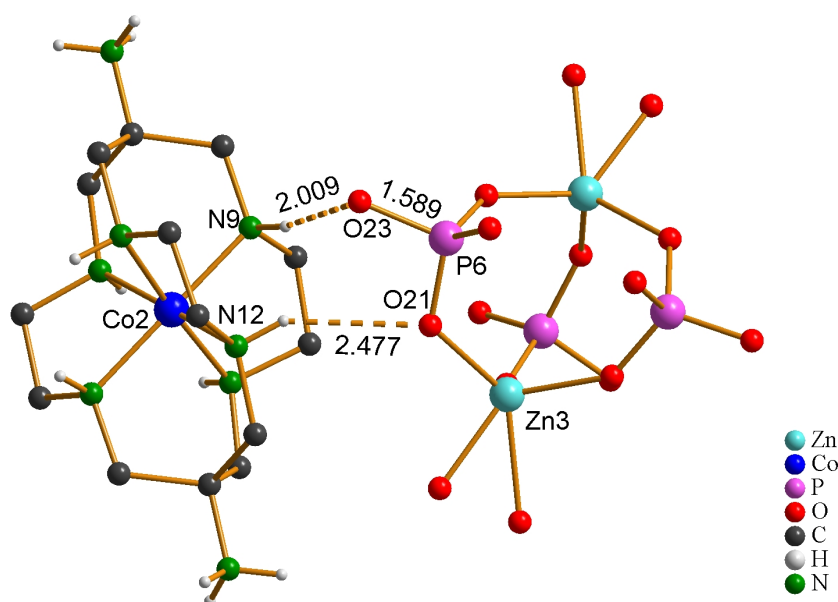


Abbildung 4.82 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N9 und N12 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

In Komplex B liegt zwischen der Aminogruppe des N9 und O23 eine Wasserstoffbrückenbindung vor (Abbildung 4.82). Die Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe des N12 und O21 ist mit einer Länge der Wasserstoffbrückenbindung von 2.477 Å sehr schwach, da O21 bereits die Atome Zn3 und P6 verbindet. Die Aminogruppen der Stickstoffatome N10 und N13 haben mit O14 einen gemeinsamen Protonenakzeptor (Abbildung 4.83), genauso wie sich die Aminogruppen von N11 und N14 das Sauerstoffatom

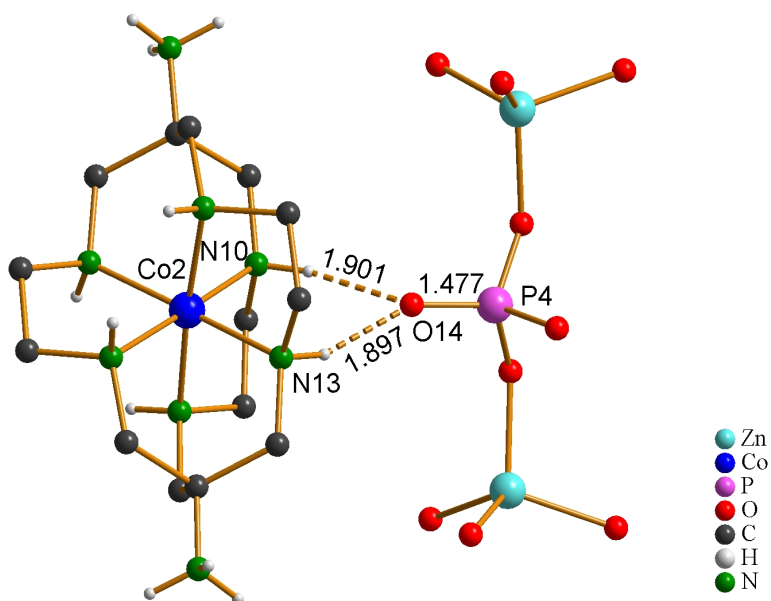


Abbildung 4.83 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N10 und N13 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

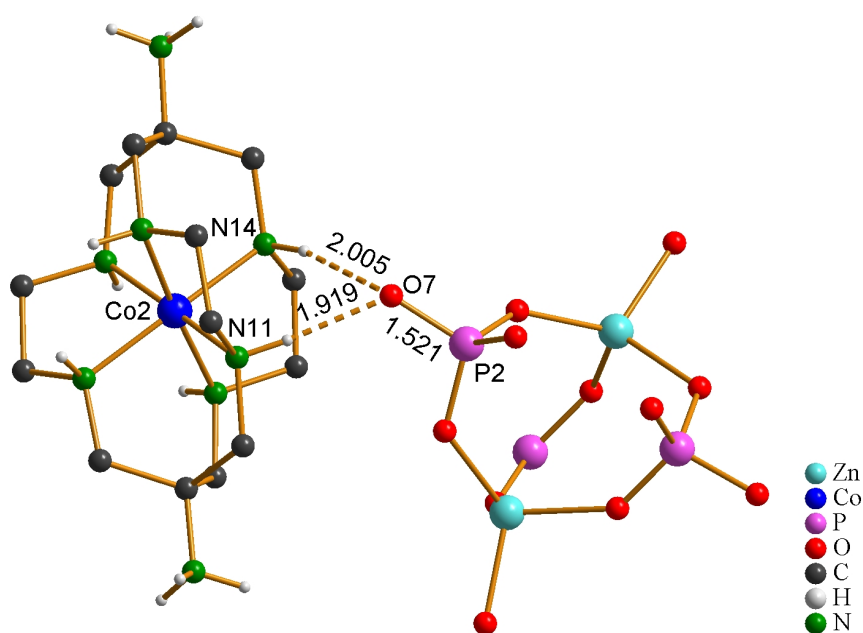


Abbildung 4.84 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N11 und N14 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

O7 als Protonenakzeptor teilen (Abbildung 4.84). Aus Abbildung 4.85 wird deutlich, dass die primäre Aminogruppe des N15 nur zu Sauerstoffatomen der Kette 1 in Wechselwirkung tritt. Während die Wasserstoffbrückenbindung zu O15 mit 1.743 Å noch als sehr stark angesehen werden kann, ist die zu O6 mit 2.290 Å schon sehr schwach. Das Sauerstoffatom O2 hat einen Abstand von 2.516 Å zum entsprechenden Proton, so dass hier kaum noch von einer

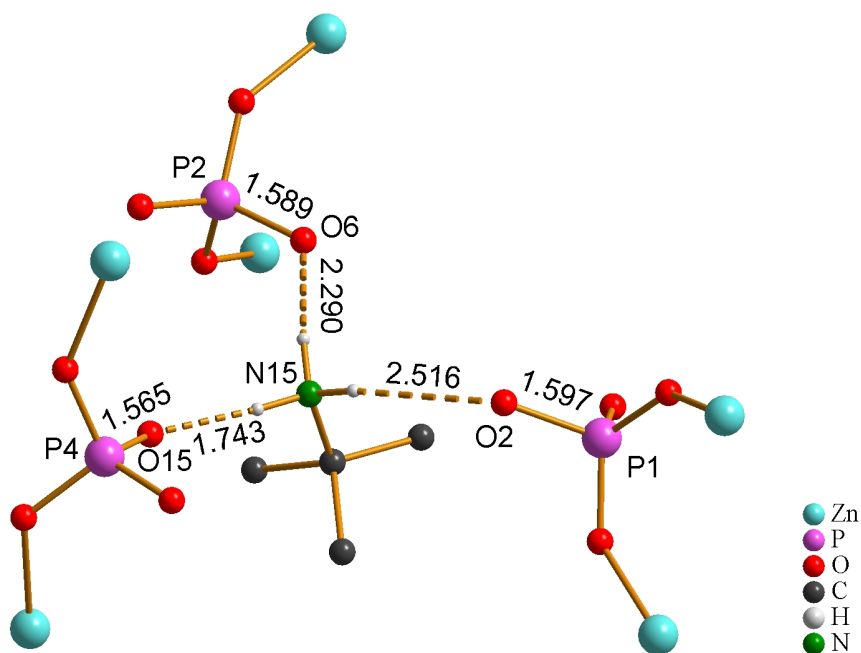


Abbildung 4.85 Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen des Atoms N15 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

echten Wasserstoffbrückenbindung gesprochen werden kann. Allerdings ist O2 bereits protoniert und geht seinerseits eine Wasserstoffbrückenbindung zu OW1 ein (Abbildung 4.70). Die Tendenz, als Protonenakzeptor zu fungieren, kann daher auch nicht allzu stark ausgeprägt sein. Die primäre Aminogruppe des N16 geht neben der bereits oben beschriebenen Wechselwirkung zu der fehlgeordneten Phosphatgruppe noch zwei weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu den Atomen O3 und O11 ein (Abbildung 4.81).

Die Torsionswinkel der Cobaltkomplexe im UH-10 weisen ähnliche Winkel wie im UH-6 auf. Sie betragen im Schnitt  $54.7^\circ$ , wobei sie Werte zwischen  $54.2^\circ$  und  $55.2^\circ$  annehmen, während diese im UH-6 zwischen  $54.3^\circ$  und  $55.7^\circ$  liegen. Die Werte sind außerdem ähnlich denen im reinen  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (hier  $54.4^\circ$  bis  $54.7^\circ$ ).

Die Bindungsverhältnisse im UH-10 wurden durch Bond-valence-Rechnungen überprüft. Hierbei können die Atome der fehlgeordneten Phosphatgruppe nur unter Vorbehalt betrachtet werden, da die Bindungslängen wahrscheinlich mit einem gewissen Fehler behaftet sind. Die Beiträge der Bindungen des Zn3, Zn4 und P8 zu den teilbesetzten Lagen der Sauerstoffatome wurden zunächst für vollbesetzte Lagen berechnet und anschließend mit den Besetzungsfaktoren 0.6 bzw. 0.4 multipliziert.

Tabelle 4.14 Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P in der Kette 1 des UH-10.

	Zn1	Zn2	P1	P2	P3	P4	$\Sigma$
O1	0.57		1.30				1.87
O2			1.05				1.05
O3			1.35				1.35
O4		0.56	1.29				1.85
O5	0.54			1.27			1.81
O6				1.08			1.08
O7				1.30			1.30
O8		0.57		1.29			1.86
O9	0.51				1.35		1.86
O10					1.14		1.14
O11					1.29		1.29
O12		0.48			1.25		1.73
O13		0.55				1.36	1.91
O14						1.46	1.46
O15						1.15	1.15
O16	0.52					1.21	1.73
$\Sigma$	2.14	2.16	4.99	4.94	5.03	5.18	

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.15 Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P in der Kette 2 des UH-10.

	Zn3	Zn4	P5	P6	P7	P8	Σ
O17	0.55		1.35				1.90
O18			1.29				1.29
O19			1.06				1.06
O20		0.57	1.27				1.84
O21	0.49			1.31			1.80
O22				1.31			1.31
O23				1.08			1.08
O24		0.56		1.39			1.95
O25	0.57				1.31		1.88
O26					1.31		1.31
O27					1.08		1.08
O28		0.51			1.26		1.77
O29A		0.26				0.84	1.10
O29B						0.46	0.46
O30						1.39	1.39
O31A						0.61	0.61
O31B		0.23				0.54	0.77
O32A	0.31					0.80	1.11
O32B	0.12					0.43	0.55
Σ	2.04	2.13	4.97	5.09	4.96	5.07	

Tabelle 4.14 und Tabelle 4.15 zeigen, dass sich für alle Zink- und Phosphoratome Werte ergeben, die mit einer gewissen Toleranz um die theoretisch zu erwartenden Werte von 2 und 5 liegen. Für die Sauerstoffatome resultieren teilweise Werte, die stark von dem für Sauerstoff zu erwartenden Wert 2 abweichen. Für diese Atome müssen zunächst noch die Bond-valence-Beiträge berücksichtigt werden, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Hydroxygruppen zustande kommen (Tabelle 4.16, S. 178).

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.16 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^- \cdots \text{O}-\text{H}$ -Bindungen im UH-10.

	Übertrag aus Tab. 4.14 und 4.15	O2	O6	O10	O19	O23	O27	OW1	$\Sigma$
O3	1.35					0.33			1.68
O7	1.30							0.26	1.56
O11	1.29		0.29						1.58
O18	1.29			0.33					1.61
O22	1.31						0.29		1.60
O26	1.31				0.19				1.50
OW1		0.25							0.25

Für die zugehörigen Donoren werden die Beiträge ermittelt, indem vom theoretischen Wert 1 einer O–H-Bindung der Beitrag des Akzeptors abgezogen wird (Tabelle 4.17).

Tabelle 4.17 Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ -Bindungen im UH-10.

	Übertrag aus Tab. 4.14 bis 4.16	O3	O7	O11	O18	O22	O26	OW1	$\Sigma$
O2	1.05							0.75	1.80
O6	1.08			0.71					1.82
O10	1.14				0.67				1.81
O19	1.06						0.81		1.87
O23	1.08	0.67							1.75
O27	1.08					0.71			1.79
OW1	0.25		0.74						0.99

Für eine abschließende Beurteilung der Bindungsverhältnisse im UH-10 werden noch die Wechselwirkungen des SDAs mit dem anorganischen Gerüst betrachtet. Die Bond-valence-Beiträge durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen der Cobaltkomplexe werden analog zu der Berechnung für das UH-6 vorgenommen, d. h. die Aminogruppen werden wie  $\text{NH}_4^+$ -Kationen behandelt und die Berechnung gemäß der Parametrisierung von *García-Rodríguez et al.* durchgeführt.<sup>[114]</sup> Die Stickstoffatome der Aminogruppen, zu denen die Sauerstoffatome Wechselwirkungen eingehen, werden in Tabelle 4.18 als  $\text{N}_1$  und  $\text{N}_2$  bezeichnet und beziehen sich nicht auf die konkreten Atomnamen.



#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.18 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $O^{\ominus} \cdots H-N$ -Bindungen zum SDA im UH-10.

	Übertrag aus Tab. 4.14 bis 4.17	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Σ
O1	1.87			1.87
O2	1.80	0.04		1.84
O3	1.68	0.20		1.88
O4	1.85			1.85
O5	1.81			1.81
O6	1.82	0.09		1.91
O7	1.56	0.20	0.17	1.93
O8	1.86			1.86
O9	1.86			1.86
O10	1.81	0.10		1.91
O11	1.58	0.22		1.80
O12	1.73	0.10		1.83
O13	1.91			1.91
O14	1.46	0.24	0.21	1.91
O15	1.15	0.32		1.47
O16	1.73	0.21		1.94
O17	1.90			1.90
O18	1.61	0.14		1.75
O19	1.87	0.06		1.93
O20	1.84			1.84
O21	1.80	0.06		1.86
O22	1.60	0.21		1.80
O23	1.75	0.16		1.91
O24	1.95			1.95
O25	1.88			1.88
O26	1.50	0.20	0.10	1.80
O27	1.79	0.11		1.90
O28	1.77			1.77
O29A	1.10	0.10		1.20
O29B	0.46	0.16		0.62
O30	1.39	0.27	0.23	1.89
O31A	0.61	0.25		0.86
O31B	0.77			0.77
O32A	1.11			1.11
O32B	0.55	0.06		0.61
OW1	0.99			0.99

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

---

Um die Bond-valence-Werte für eine vollbesetzte Lage der partiell besetzten Sauerstoffatome zu bestimmen, müssen die Werte aus Tabelle 4.18 durch die Besetzungsfaktoren geteilt werden. Es ergeben sich Werte von 2.00 (O29A), 1.55 (O29B), 1.43 (O31A), 1.93 (O31B), 1.85 (O32B) und 1.53 (O32B).

Wie aus Tabelle 4.18 hervorgeht, zeigen fast alle Sauerstoffatome Werte, die um den zu erwartenden Wert von 2 liegen. Eine Ausnahme stellt dabei das Atom O15 dar, dessen Wert von 1.49, der aus einem P–O-Abstand von 1.565 Å resultiert, auf eine partielle Protonierung schließen lässt. Hier liegt eine Situation vor, die beim Sauerstoffatom O16 im UH-6 analog auftritt (vgl. Kapitel 4.1.1). Gegen eine Protonierung spricht das Fehlen eines zugehörigen Protonenakzeptors, so dass der lange P–O-Abstand eher durch die Wechselwirkung mit der benachbarten primären Aminogruppe erklärt werden kann. Starke Abweichungen zeigen auch die Atome O29B, O31A und O32B, die allerdings aufgrund der vorliegenden Fehlordnung nur unter Vorbehalt betrachtet werden sollten. Für das Kristallwassermolekül wurde ein Bond-valence-Wert von 0.99 berechnet. Neben dem Wasserstoffatom, über das die Wasserstoffbrückenbindung zum Atom O2 ausgebildet wird, besitzt er noch ein weiteres, das allerdings keine Wechselwirkungen zu Gerüstsauerstoffatomen eingeht. Für diese Bindung ist ein Valenzsummenbeitrag von 1 zu erwarten, womit auch für das Kristallwassermolekül OW1 insgesamt ein Bond-valence-Wert von ca. 2 erreicht wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Struktur des Zincophosphats UH-10 vom UH-6 abgeleitet werden kann. Der Hauptunterschied liegt in der Fehlordnung des anorganischen Gerüsts, die u. a. auf Wechselwirkungen des fehlgeordneten Phosphattetraeders des Atoms P8 mit den beiden primären Aminogruppen des Komplexes B zurückzuführen ist. Hier liegt ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der strukturdirigierenden Wirkung der SDAs vor. Festzustellen bleibt, dass es durch die Temperaturerhöhung nicht gelungen ist, den Kondensationsgrad zu erhöhen, um so ein stärker vernetztes Wirtgerüst zu erhalten.

#### 4.4.2 Thermogravimetrie

Das Zincophosphat UH-10 fiel in einem Ansatz in für analytische Untersuchungen ausreichender Menge an. Das Produkt wies dabei allerdings eine leichte Grünfärbung auf, die auf eine partielle Zersetzung des Cobaltkomplexes hindeutet, wie in Abschnitt 4.4.5 näher beschrieben wird. Für die thermogravimetrische Messung blieb nur eine geringe Menge Produkt von 2.6 mg übrig, so dass der in Abbildung 4.86 dargestellte Kurvenverlauf starke Schwankungen aufweist. Zu erkennen ist dennoch der für

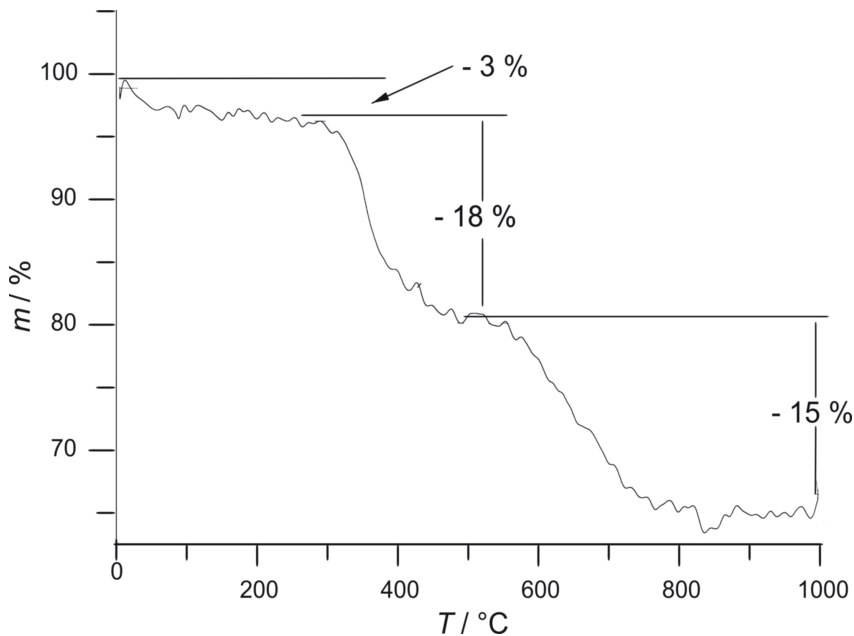


Abbildung 4.86 Thermogravimetrie von UH-10.

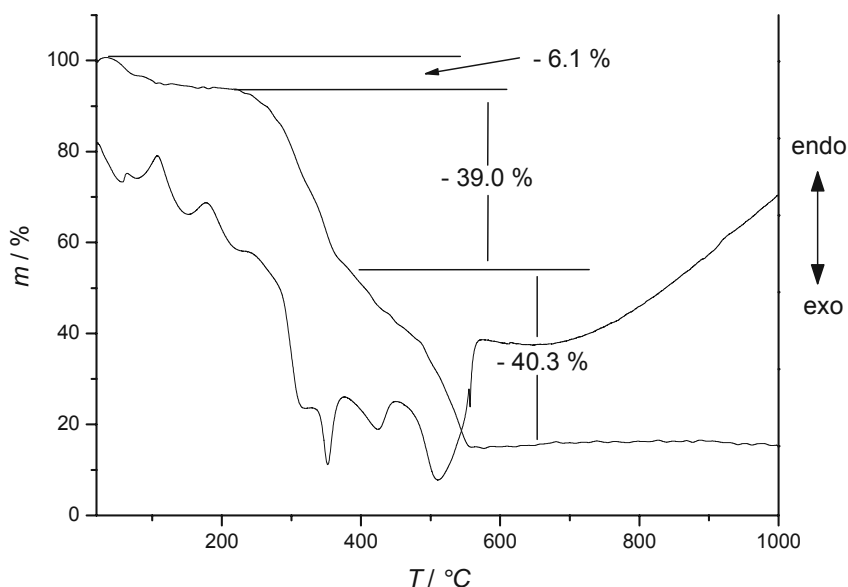


Abbildung 4.87 Thermogravimetrie des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrats.

[Co(diAMsar)]<sup>3+</sup>-Komplexe typische Masseverlust; die thermogravimetrische Messung des Komplexchlorids ist in Abbildung 4.87 vergleichend dargestellt.

Für das UH-10 wird zunächst bis 300 °C eine leichte Abnahme von 3 % beobachtet, die dem im Metallophosphat enthaltenen Kristallwasser zugeordnet werden kann. Bei höheren Temperaturen findet eine weitere Masseabnahme statt, die bei ca. 500 °C zunächst beendet ist. Auch wenn vom UH-10 keine IR- und UV-vis-spektroskopischen Messungen der temperaturbehandelten Proben durchgeführt wurden, wie dies beim UH-6 der Fall war, so kann dennoch aufgrund der engen Verwandtschaft des UH-10 zum UH-6 davon ausgegangen werden, dass zunächst die Aminogruppen des SDAs abgespalten bzw. pyrolysiert werden. Ab 500 °C findet eine weitere Zersetzung statt, bei der die verbliebenen kohlenstoffhaltigen Reste abgespalten werden, und die bei ca. 850 °C abgeschlossen ist. Die prozentualen Verluste sind bei dieser Messung aufgrund der geringen Probenmenge mit großen Fehlern behaftet, so dass eine quantitative Analyse der Zersetzungsprodukte hier nicht durchgeführt wurde.

### 4.4.3 Röntgen-Pulverdiffraktogramm

Von der grünlich-gelben Probe des UH-10 wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Messung erfolgte in Reflexion in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie. Dieses ist in Abbildung 4.88 dargestellt und zeigt u. a. einen charakteristischen Reflex bei  $3.7^\circ 2\theta$ . Dieser kann durch die große Elementarzelle der Kristallstruktur erklärt werden. Ein Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm (Abbildung 4.88) zeigt, dass es sich bei dem Produkt um nahezu phasenreines UH-10 handelt. In einem weiteren Ansatz zur Reproduktion der Synthese des UH-10 wurde dagegen ein Produktgemisch aus UH-6- und UH-10-Kristallen nachgewiesen, die aufgrund ihrer eng verwandten Kristallstrukturen Reflexe bei ähnlichen Winkeln aufweisen. Ein eindeutiger Nachweis für das Vorhandensein von UH-10-Kristallen bleibt allerdings der Reflex bei  $3.7^\circ 2\theta$ , der für das UH-6 nicht beobachtet werden kann.

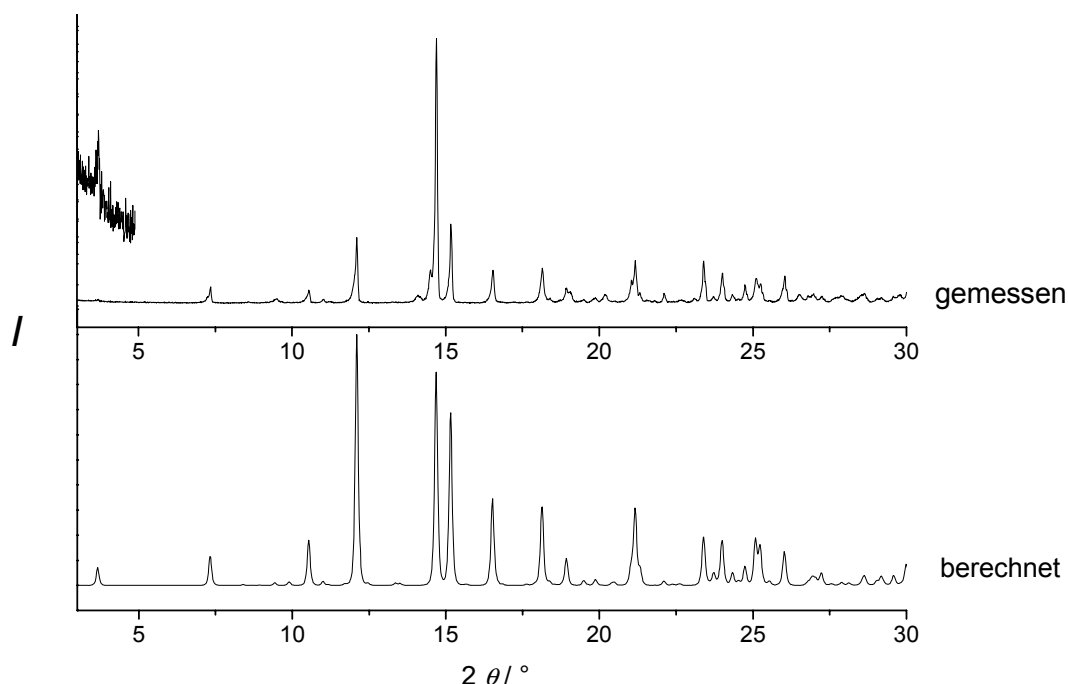


Abbildung 4.88 Pulverdiffraktogramm des UH-10. Oben: gemessen (der Reflex bei  $3.7^\circ 2\theta$  ist stark vergrößert dargestellt), unten: aus Einkristalldaten des UH-10 berechnet.

#### 4.4.4 IR-Spektrum

UH-10 wurde infrarotspektroskopisch untersucht (Abbildung 4.89). Dabei zeigt sich eine hohe Übereinstimmung mit dem Spektrum des UH-6 (vgl. Kapitel 4.1.4). Die charakteristischen Banden liegen bei ähnlichen Werten.

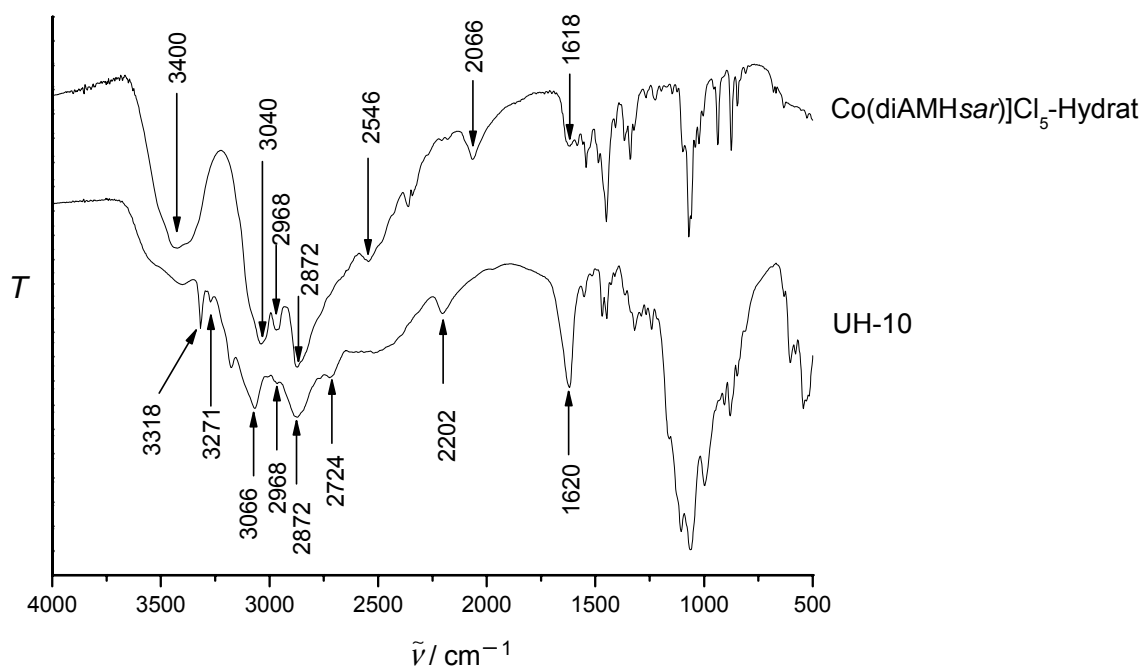


Abbildung 4.89 IR-Spektrum des UH-10.

Damit liegt auch im UH-10 im Vergleich zum  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$  eine systematische Verschiebung einiger Banden zu höheren Wellenzahlen vor. Die Valenzschwingungen der primären protonierten Aminogruppen können bei  $3066\text{ cm}^{-1}$ ,  $2724\text{ cm}^{-1}$  und  $2202\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Im Komplexsalz liegen sie dagegen bei  $3040\text{ cm}^{-1}$ ,  $2546\text{ cm}^{-1}$  und  $2066\text{ cm}^{-1}$ . Eine merkliche Verschiebung der Valenzschwingungen der C–H-Bindungen findet allerdings nicht statt. Sie liegen im UH-10 und im Komplexchlorid bei  $2968\text{ cm}^{-1}$  und  $2872\text{ cm}^{-1}$ . Auch die N–H-Deformationsschwingungen werden bei ähnlichen Wellenzahlen beobachtet. Sie sind im UH-10 mit  $1620\text{ cm}^{-1}$  nur unwesentlich zum Wert des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrat verschoben (hier  $1618\text{ cm}^{-1}$ ). Im UH-10 können genau wie im UH-6 scharfe Banden um  $3300\text{ cm}^{-1}$  ausgemacht werden. Sie liegen hier bei  $3318\text{ cm}^{-1}$  und  $3271\text{ cm}^{-1}$  und sind den Wasserstoffbrückenbindungen in der Wirtstruktur zuzuordnen. Die im Vergleich zum Komplexchlorid bei niedrigeren Wellenzahlen auftretenden Banden machen deutlich, dass die entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungen stärker als jene im  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$  sind, die für die breite Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich sind und dem Kristallwasser zugeordnet werden können.

### 4.4.5 UV-vis-Spektrum

Das Zincophosphat UH-10 wurde UV-vis-spektroskopisch untersucht, um über die Lage der Banden Rückschlüsse auf die Umgebung des eingelagerten Cobaltkomplexes und damit auf die Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu ziehen (Abbildung 4.90). Zunächst kann festgehalten werden, dass die Banden, die den Elektronenübergängen  $^1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow ^1\text{T}_{1\text{g}}$  bzw.  $^1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow ^1\text{T}_{2\text{g}}$  im oktaedrischen Ligandenfeld entsprechen, bei Wellenlängen von 471 nm und 343 nm liegen und damit ähnliche Werte besitzen wie jene im UH-6 und im Komplexchlorid. Im Spektrum des UH-10 treten daneben noch zwei schwache Banden bei 635 nm und 591 nm auf. Diese Beobachtung wurde auch im Falle des Aluminiumzincophosphats UH-13 gemacht, das bei der gleichen Reaktionstemperatur synthetisiert wurde (vgl. Kapitel 4.7.5). Diese Banden können als Hinweis für den partiellen Zerfall des Cobaltkomplexes während der UH-10-Synthese gesehen werden. Möglich ist auch die Verunreinigung des SDAs durch andere Spezies wie den  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$ - oder den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex, die weitaus instabiler als das

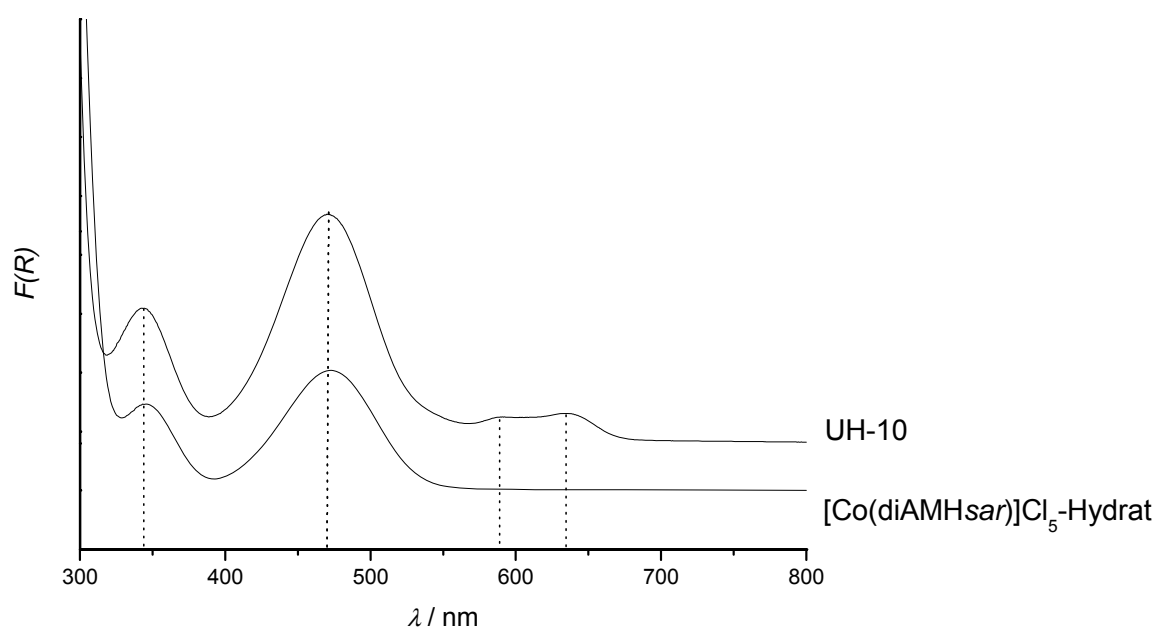


Abbildung 4.90 UV-vis-Spektrum des UH-10.

$[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Kationen sind und unter den Reaktionsbedingungen deutlichen Zersetzungserscheinungen unterliegen. In jedem Fall würden durch die Dekomplexierung Cobaltkationen freigesetzt, die anschließend mit sauerstoffhaltigen Spezies reagieren könnten. So wäre auch ein partieller Einbau der Cobaltkationen in die Wirtstruktur des UH-10 denkbar, bei der das Cobaltatom eine Koordination durch Sauerstoffatome aufweist. Derartige Verbindungen weisen im UV-vis-Bereich üblicherweise Banden auf, die um 600 nm liegen. Dies unterstützt die Vermutung, dass eine Zersetzung eines Cobaltkomplexes unter den Reaktionsbedingungen eingetreten ist.

## 4.5 Das Zinkzincophosphat UH-11: [Ni(diAMHsar)] [Zn<sub>3.5</sub>P<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>7</sub>]

### 4.5.1 Kristallstruktur des UH-11

Bei der Synthese des Zinkzincophosphats UH-11 sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Geometrie der als SDAs eingesetzten *Sarcophagin*-Komplexe – die sich durch die in Kapitel 2.6.4 beschriebenen Änderungen des Torsionswinkels  $\phi$  äußert – auf die entstehende Wirtstruktur nehmen. Dazu wurde die Vorschrift zur Synthese des UH-6 insoweit abgewandelt, als dass statt des [Co(diAMsar)]<sup>3+</sup>-Kations die entsprechende Nickelverbindung eingesetzt wurde. Das in der Hydrothermalsynthese isolierte UH-11 weist gegenüber dem UH-6 eine völlig andere Topologie auf. Dies zeigt sich schon in der Morphologie der Kristalle, die als hexagonale Plättchen ausfallen. Aufgrund ihrer geringen Dicke ist ihre Rosafärbung kaum erkennbar (Abbildung 4.91).

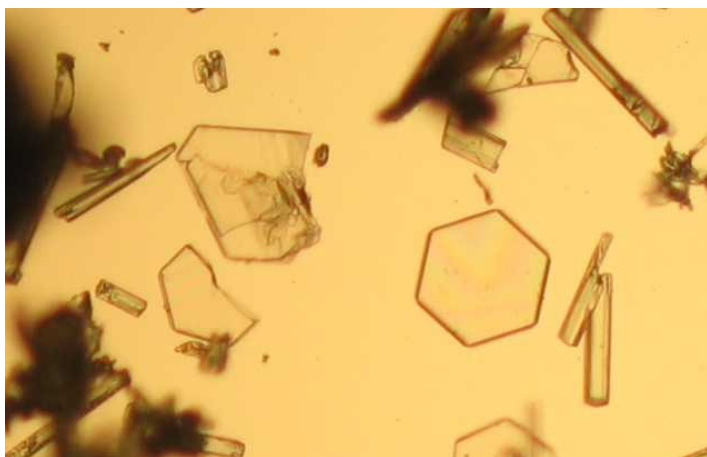


Abbildung 4.91 Lichtmikroskopische Aufnahme eines UH-11-Kristalls.

Das Zinkzincophosphat UH-11 besitzt eine dreidimensional verknüpfte Wirtstruktur, die eine enge Verwandtschaft zum Chabazittyp aufweist. Der doppelt protonierte [Ni(diAMHsar)]<sup>4+</sup>-Komplex besetzt die großen Hohlräume des anorganischen Gerüsts (Abbildung 4.92). Im Gegensatz zum UH-6 sind beide Enantiomere des Nickelkomplexes in die Struktur eingelagert und

UH-11 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit den Gitterparametern  $a = 13.734(10) \text{ \AA}$  und  $c = 32.730(10) \text{ \AA}$ . Die berechnete Dichte beträgt  $2.199 \text{ g/cm}^3$ .



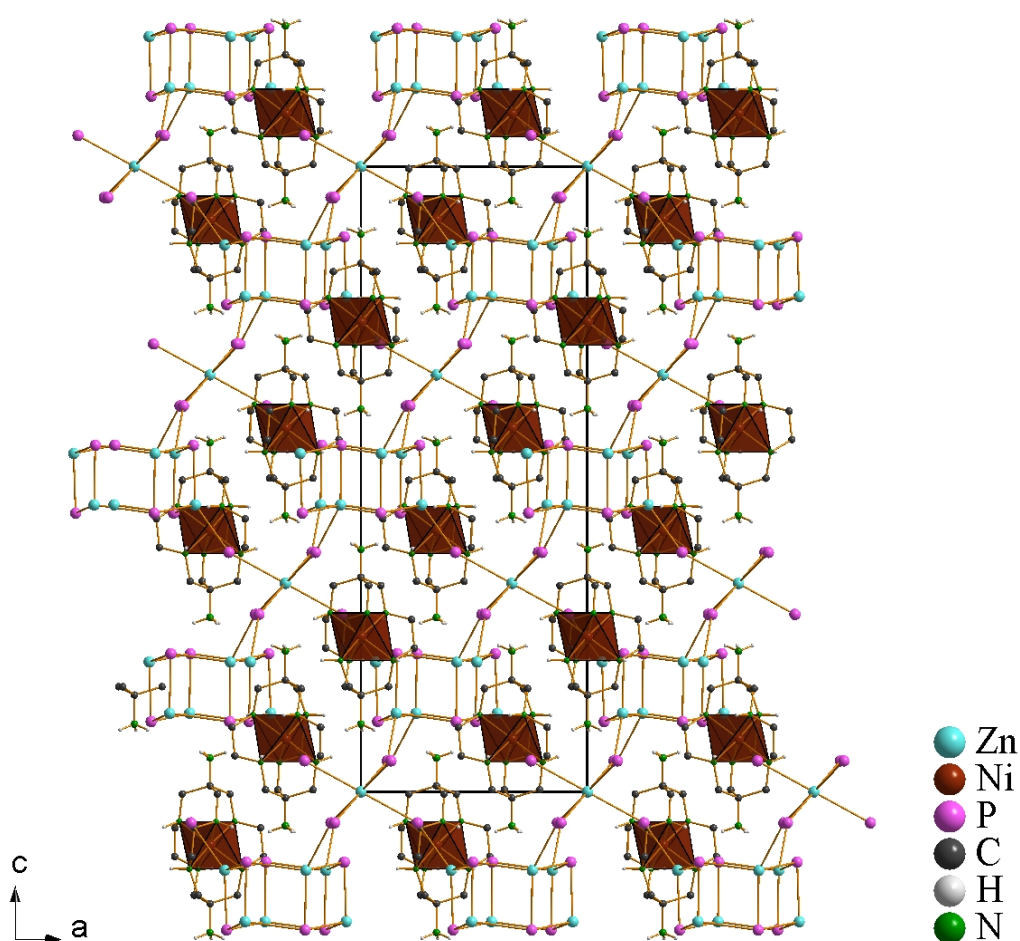


Abbildung 4.92 Kristallstruktur des UH-11. Blick auf die Elementarzelle entlang der *b*-Achse. Die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

Bei der Einkristallstrukturanalyse wurden alle Zink-, Nickel- und Phosphoratome sowie die Atome O1 bis O5 und O7 anisotrop verfeinert. Für die Atome O6 und O8 führte eine Verfeinerung zu ungewöhnlich großen anisotropen Auslenkungsparametern. Die Position des O8 wurde deshalb in die Lagen O8A und O8B im Verhältnis 2 : 1 aufgesplittet, die Abstände zum Phosphoratom P2 wurden auf einen Wert von 1.55 Å beschränkt, wobei eine Abweichung um 0.01 Å erlaubt wurde. Weitere Verfeinerungen der gesplitteten Lage wurden isotrop durchgeführt. Auf eine detaillierte Behandlung der Sauerstoffpositionen O6 und O8 wird weiter unten eingegangen. Die Wasserstoffatome wurden an die benachbarten Kohlenstoff- und Stickstoffatome rangerechnet und mit diesen zusammen isotrop verfeinert. Die asymmetrische Baueinheit des UH-11 ist in Abbildung 4.93 (S. 188) dargestellt. Sie besteht zum einen aus dem zweifach protonierten  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{4+}$ -Komplex, der in der Kristallstruktur als *lel*<sub>3</sub>-Konformer

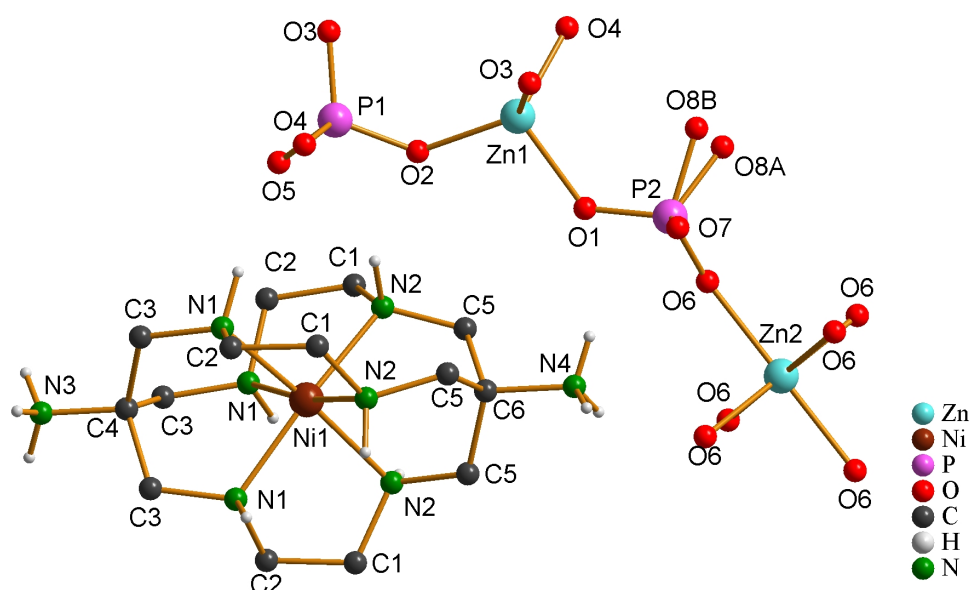


Abbildung 4.93 Kristallstruktur des UH-11: die asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation dargestellt. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

vorliegt. Außerdem liegen noch zwei Phosphattetraeder sowie eine  $[\text{ZnO}_4]$ - und eine  $[\text{ZnO}_6]$ -Gruppe vor. Durch die aufgesplitteten Sauerstoffpositionen liegt der Tetraeder um P2 fehlgeordnet vor. Die Phosphatgruppe des P1 zeigt eine nahezu ideale Tetraedergeometrie mit O–P–O-Bindungswinkeln zwischen  $105.2^\circ$  und  $113.0^\circ$  sowie einem Mittelwert von  $109.4^\circ$ ; die Standardabweichung beträgt  $2.8^\circ$ . Die P–O-Bindungslängen bewegen sich in einem Bereich von  $1.515 \text{ \AA}$  und  $1.580 \text{ \AA}$ . In der  $[\text{PO}_4]$ -Gruppe des P2 ergeben sich aufgrund der Fehlordnung starke Schwankungen in den Tetraederwinkeln, sie liegen hier zwischen  $96.7^\circ$  und  $118.5^\circ$ , es resultiert ein Mittelwert von  $108.7^\circ$ . Der  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder ist stark verzerrt, was sich durch die großen Schwankungen in den O–Zn–O-Bindungswinkeln äußert. Diese liegen zwischen  $99.7^\circ$  und  $120.4^\circ$ , wobei ein Durchschnittswert von  $109.4^\circ$  resultiert (Standardabweichung  $7.5^\circ$ ). Die Bindungslängen reichen von  $1.915 \text{ \AA}$  bis  $1.954 \text{ \AA}$  und liegen damit in einem relativ engen Bereich. Die  $[\text{ZnO}_6]$ -Gruppe hat die Gestalt eines leicht verzerrten Oktaeders, die O–Zn–O-Bindungswinkel nehmen Werte von  $89.3^\circ$  und  $90.7^\circ$  an (Standardabweichung  $0.6^\circ$ ), die Zn–O-Bindungslänge beträgt  $2.032 \text{ \AA}$  und ist damit erwartungsgemäß etwas größer als in der  $[\text{ZnO}_4]$ -Gruppe. Die Bindungswinkel und -längen der  $[\text{ZnO}_6]$ -Gruppe müssen allerdings vor dem Hintergrund der starken Anisotropie der Sauerstoffatome gesehen werden.

Die hohen anisotropen thermischen Parameter der Position des O6 weisen die größten Auslenkungen senkrecht zur P–O–Zn-Bindungsachse auf und können in direktem Zusammenhang zur aufgesplitteten Lage der Atome O8A und O8B gesehen werden. Eine Aufspaltung der Position O6 in zwei Lagen O6A und O6B führte allerdings zu keiner vernünftigen Strukturbeschreibung. Wie aus Abbildung 4.94 zu ersehen ist, müssten die aufgesplitteten Positionen O6A bzw. O6B eindeutig einer der beiden Positionen O8A oder O8B zugeordnet werden, damit sich für den Phosphattetraeder des P2 wiederum vernünftige Bindungswinkel ergeben. Das Schema in Abbildung 4.94 unten rechts macht deutlich, dass eine Aufspaltung des O6 ungefähr entlang der dreizähligen Drehachse der Kristallstruktur und damit auch jener des  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeders verlaufen müsste, was durch die Ausrichtung der thermischen Auslenkungsparameter des O6 angezeigt wird. Dies würde allerdings bedeuten, dass zu der Position des

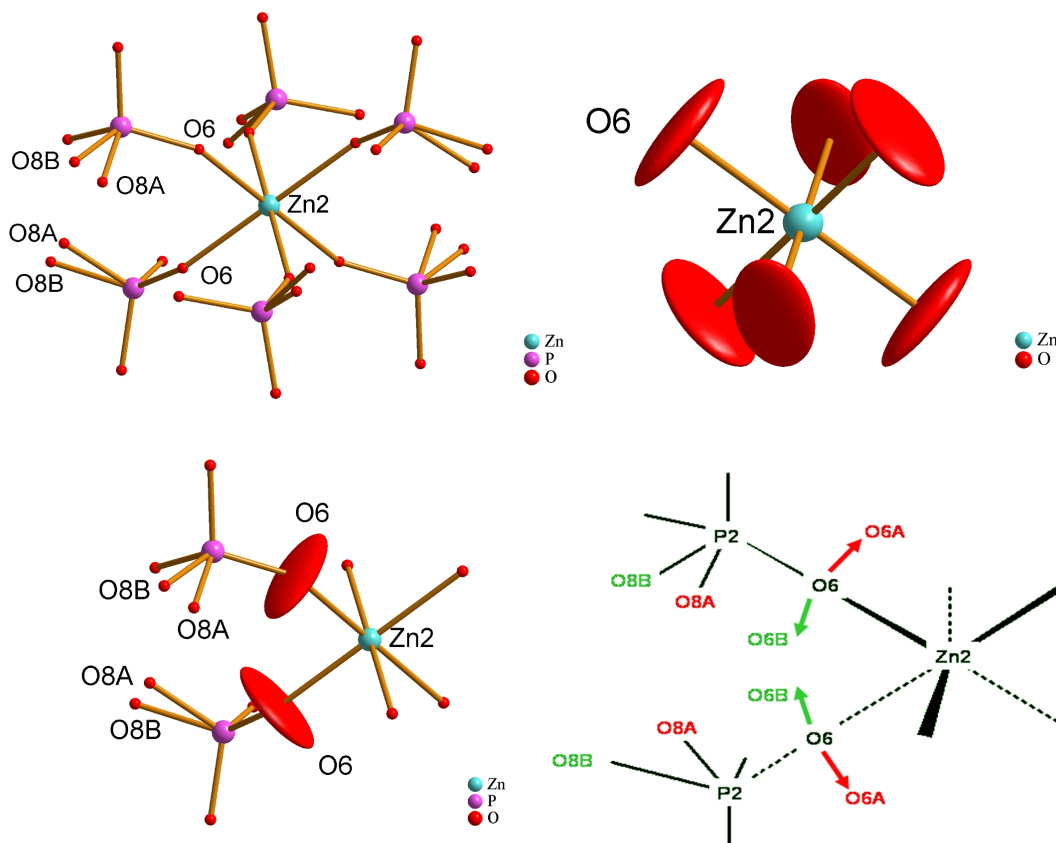


Abbildung 4.94 Fehlordnung im UH-11 (Blick ungefähr senkrecht auf die  $C_3$ -Achse des  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeders). Oben links: Die Umgebung des  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeders; oben rechts: Die hohen anisotropen Auslenkungsparameter des O6. Unten links: Die fehlgeordnete Position des O6 und die aufgesplitteten Lagen O8A und O8B. Unten rechts: Schematische Darstellung der Verzerrung des  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeders bei Aufspaltung der Lage des O6.

O8A eine Sauerstoffposition O6A gehören müsste, die den  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeder entlang der  $C_3$ -Achse dehnen würde (durch die roten Pfeile in Abbildung 4.94 unten markiert). Eine Strukturverfeinerung, die mit aufgesplitteten Lagen O6A und O6B durchgeführt wurde, führte allerdings zu dem Ergebnis, dass der Oktaeder, der durch das Zinkatom und die sechs äquivalenten Lagen des O6A gebildet würde, eine zu starke Dehnung erfahren würde, bei der die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie zu hoch ist und die realen Bindungsverhältnisse nicht wiedergibt. Auf der anderen Seite führte in dieser Strukturverfeinerung eine Koordination des Zinkatoms durch die sechs äquivalenten Lagen des O6B zu einer übermäßig starken Stauchung des Oktaeders, die ebenfalls nicht den wahren Bindungsverhältnissen entsprechen kann. Da das Besetzungsverhältnis aus O8A und O8B aus Gründen der Ladungsbilanz der Kristallstruktur 2 : 1 betragen muss, müssten auch die aufgesplitteten Lagen des O6 in demselben Verhältnis vorliegen. Das bedeutet aber, dass eine statistische Besetzung um das Zinkatom mit Sauerstoffatomen sowohl des Typs O6A als auch O6B nicht möglich ist, obwohl dies eine statistisch fehlgeordnete Oktaedergeometrie beschreiben könnte. Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, dass in dem Bereich um die Atome P2 und Zn2 eine starke Fehlordnung vorliegt, die allerdings nur teilweise charakterisiert werden kann. Der  $R_{\text{int}}$ -Wert der Einkristallstrukturanalyse beträgt 0.3454 und deutet entweder auf eine unzureichende Kristallqualität hin, oder aber der Strukturlösung liegt eine zu hohe Symmetrie zugrunde, die mit dem vorhandenen Datensatz und bei der Güte der vorliegenden Kristalle noch nicht zufrieden stellend gelöst werden konnte.

Die Phosphattetraeder um P1 und die  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder um Zn1 bilden eine käfigartige Baueinheit, die eine hexagonal-prismatische Topologie aufweist und als  $[4^6 6^2]$ -Käfig bezeichnet werden kann (Abbildung 4.95 links). Die Käfige sind über die Zinkatome mit Phosphatgruppen des P2 verbunden. Die  $[\text{ZnO}_6]$ -Gruppe des Zn2 verbindet insgesamt sechs solche Baueinheiten (Abbildung 4.95 rechts). UH-11 besitzt damit eine dem Chabazit<sup>[120]</sup> vergleichbare Topologie (Abbildung 4.96, S. 192). Im Unterschied zum Chabazit sind die  $[4^6 6^2]$ -Käfige allerdings nicht nur durch einfache Sauerstoffbrücken verbunden (Abbildung 4.96 unten), sondern über die bereits erwähnten Phosphattetraeder und  $[\text{ZnO}_6]$ -Gruppen. Die daraus resultierenden größeren Hohlräume sind durch eingelagerte  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{4+}$ -Kationen

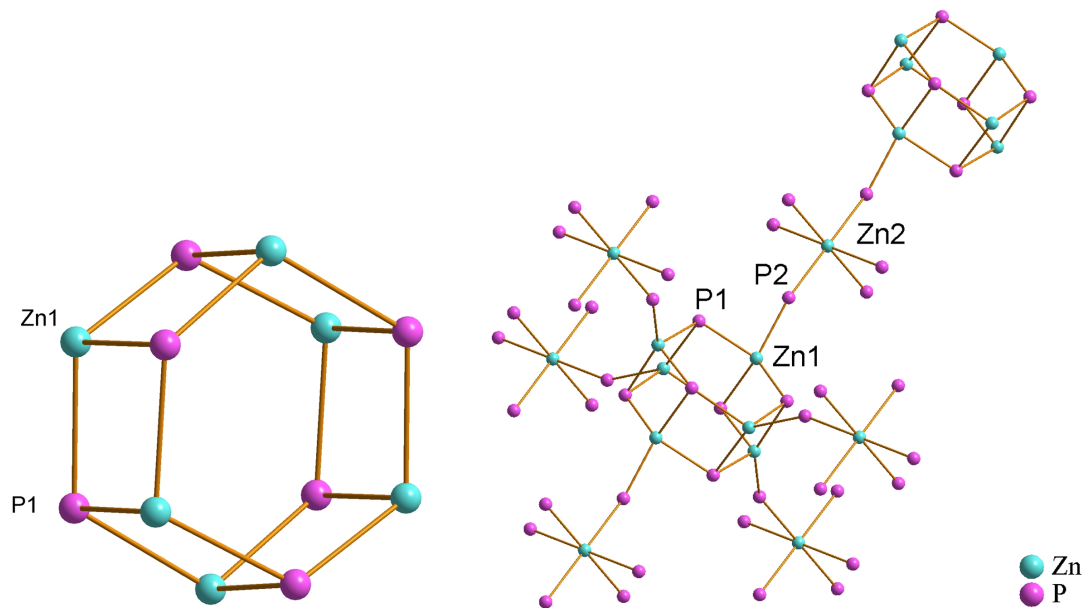


Abbildung 4.95 Kristallstruktur des UH-11. Die  $[4^6 6^2]$ -Käfige (links) werden durch Phosphat- und  $[ZnO_6]$ -Gruppen verbunden (rechts).

besetzt. Diese liegen dabei auf der dreizähligen Drehachse und übertragen dieses Symmetrieelement auf die Wirtstruktur. Chabazit kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ , UH-11 in der niedersymmetrischeren Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Dies kann durch die besondere Lage des Nickelkomplexes erklärt werden, der auf der dreizähligen Drehachse liegt. Da der Komplex selber keine Spiegelebene besitzt, kann dieses Symmetrieelement in diesem Fall nicht im UH-11 auftreten.

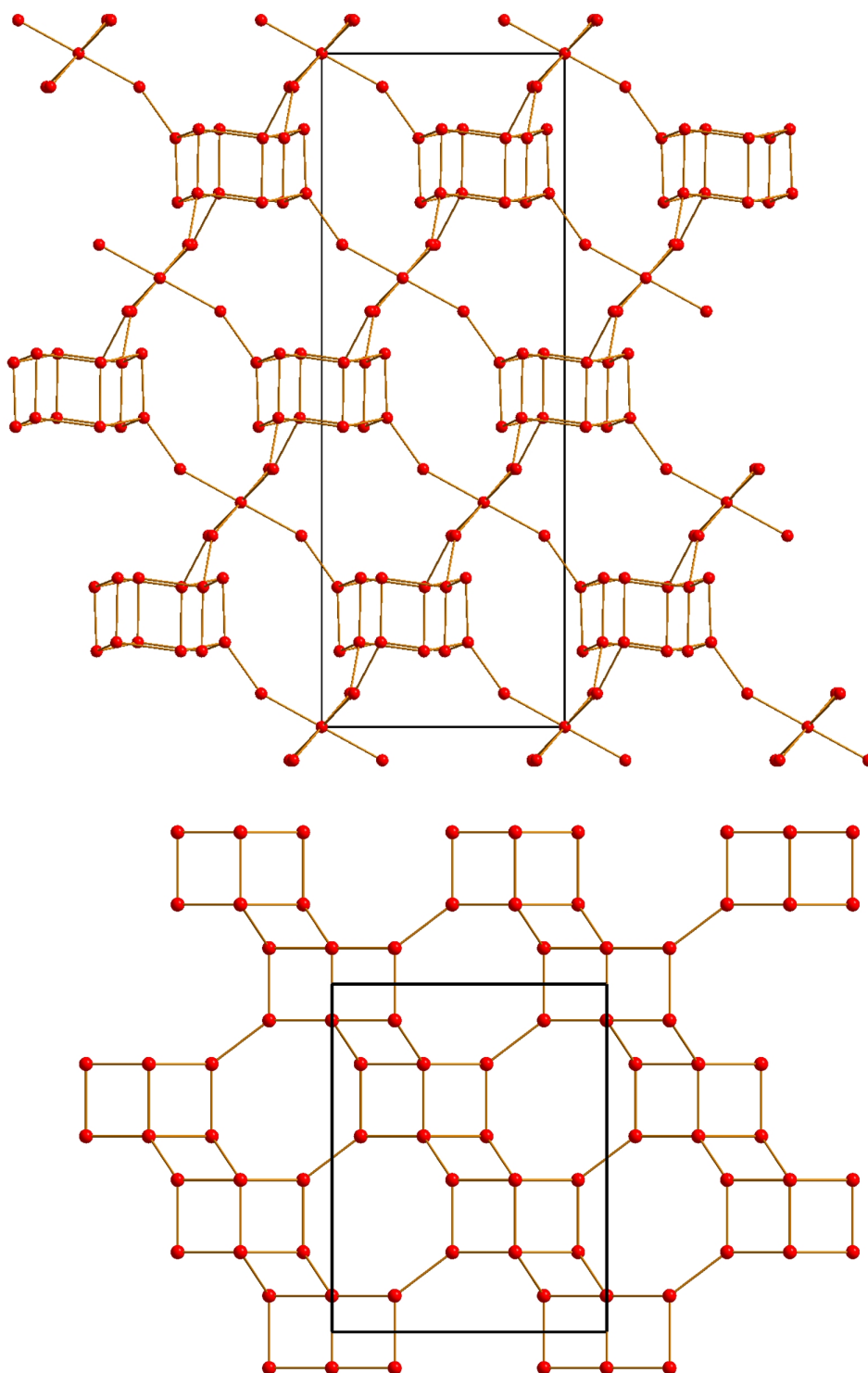


Abbildung 4.96 Topologien des UH-11 (oben) und Chabazit (unten).

Auch im UH-11 weist die Wirtstruktur zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen auf. Die Lage der Protonen wurde nicht aus der Restelektronendichte bestimmt, stattdessen wurde eine Abschätzung anhand der P–O-Bindungslängen durchgeführt. Dabei zeigt sich

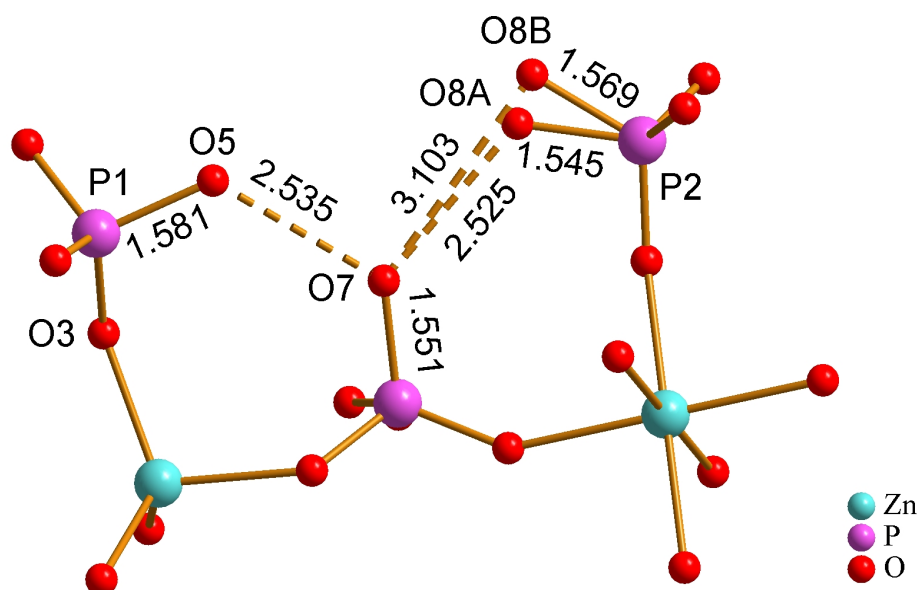


Abbildung 4.97 Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Wirtstruktur. Abstände in Å angegeben.

für das Sauerstoffatom O5 eine Protonierung, hier liegt eine P–O-Bindung mit einer Länge von 1.581 Å vor (Abbildung 4.97). Als Protonenakzeptor fungiert das Atom O7, das seinerseits einen P–O-Abstand von 1.551 Å aufweist. Dieser Wert liegt in einem Bereich, der weder eindeutig auf Protonierung ( $> 1.58$  Å) noch auf eine  $\text{O}_3\text{PO}^-$ -Gruppe hinweist ( $< 1.52$  Å). In einem Abstand von 2.525 Å befindet sich allerdings mit O8A ein weiteres Sauerstoffatom, dessen Abstand zum Phosphoratom P2 1.545 Å beträgt und das zu  $2/3$  besetzt ist. Daneben liegt die Position des O8B, die einen Abstand zu O7 von 3.103 Å aufweist und zu  $1/3$  besetzt ist. Daher liegt hier wahrscheinlich eine Wasserstoffbrückenbindung vor, bei der vom Atom O7 eine Wasserstoffbrückenbindung ausgeht, die zu  $2/3$  der Lage des O8A und zu  $1/3$  jener des O8B zuzuordnen ist. Aufgrund der ähnlichen P–O-Abstände von O7 und O8A scheint die zu  $2/3$  besetzte Protonenlage statistisch zwischen beiden Sauerstoffatomen verteilt zu sein. Durch die Betrachtung der P–O-Bindungslängen konnten so insgesamt zwei Protonen eindeutig bestimmt werden. Allerdings ist der Ladungsausgleich im UH-11 damit nicht abgeschlossen, was letztendlich die oben erwähnte Besetzung der Lagen O8A und O8B im Verhältnis 2 : 1 als sinnvoll erscheinen ließ. Die asymmetrische Baueinheit enthält u. a. den doppelt protonierten Komplex  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{4+}$ , der aufgrund seiner Lage auf der dreizähligen Drehachse nur zu einem Drittel mitgezählt wird und daher mit einer Ladung von  $+4/3$  zur Gesamtladung beiträgt. Das Zinkatom Zn2 liegt ebenfalls auf der dreizähligen Drehachse sowie der



#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Spiegelebene und trägt daher nur mit dem Faktor  $\frac{1}{6}$  zur asymmetrischen Baueinheit bei. Für die Gerüstzusammensetzung ergibt sich damit die Formel  $(\text{Zn}_{7/6}\text{P}_2\text{O}_8)^{-11/3}$ , wenn man die Protonen nicht berücksichtigt. So resultiert eine Ladung von  $-\frac{7}{3}$ . Werden die beiden oben nachgewiesenen Protonen dazu addiert, verbleibt noch eine Restladung von  $-\frac{1}{3}$ . Damit muss neben den beiden bestimmten Protonen noch eine teilweise Protonierung eines weiteren Sauerstoffatoms vorliegen. Als einziges terminales Sauerstoffatom besitzt O8B einen bisher nicht berücksichtigten potentiellen Protonenakzeptor. Dieser ist das Atom O4, das die beiden Atome P1 und Zn1 verbindet (Abbildung 4.98). Um die Ladung von  $-\frac{1}{3}$  auszugleichen, wurde die Lage des O8B wie oben erwähnt zu  $\frac{1}{3}$  besetzt. Der Abstand zu O8B ist mit 2.915 Å auch schon sehr lang und kann die nur teilweise Protonierung erklären. Der Besetzungsgrad des Wasserstoffatoms liegt dann bei  $\frac{1}{3}$ , so dass letztendlich eine Summenformel des UH-11 mit  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})][\text{Zn}_{3.5}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_7]$  resultiert.

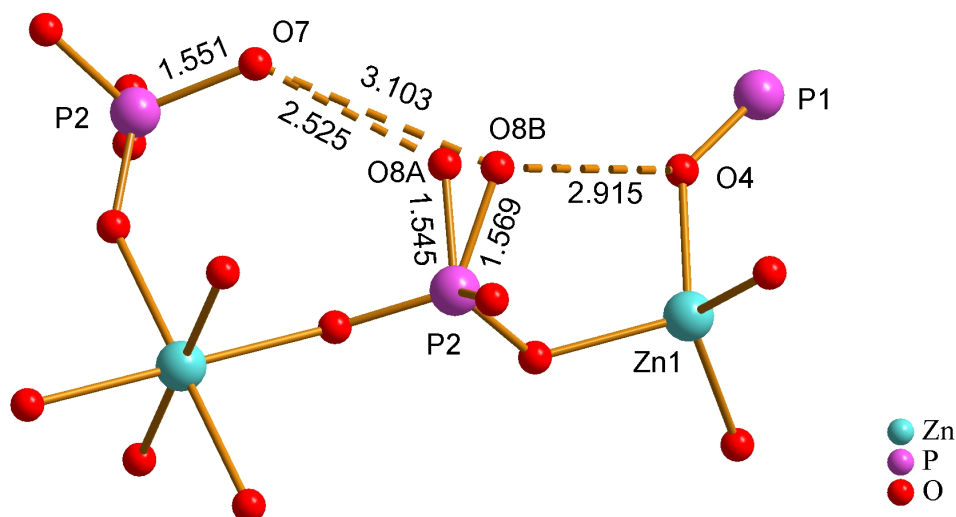


Abbildung 4.98 Kristallstruktur des UH-11. Wechselwirkung zwischen den Atomen O8 und O4. Abstände in Å angegeben.

Eine andere Überlegung, bei der die zum Ladungsausgleich benötigte Ladung von  $+\frac{1}{3}$  nicht durch partiell besetzte Wasserstoffpositionen zur Verfügung gestellt wird, bestand darin, dass sich der Komplex unter den Reaktionsbedingungen teilweise zersetzt und die dabei freiwerdenden  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen zur Ni(III)-Spezies oxidiert werden. Diese könnten dann in das Metallphosphatnetzwerk eingelagert werden und dabei die  $\text{Zn}^{2+}$ -Kationen partiell substituieren. Eine solche Substitution könnte in der Einkristallstrukturanalyse aufgrund der ähnlichen Atomformfaktoren und Atomradien von Zink- und Nickelatomen möglicherweise nicht eindeutig nachgewiesen werden.



Allerdings zeigt das in Abschnitt 4.5.5 beschriebene UV-vis-Spektrum keinen Hinweis auf zusätzliche Banden, die auf die Existenz von sowohl Ni(II)- als auch Ni(III)-Spezies hinweist. Um die Möglichkeit der Substitution auszuschließen, wurde zusätzlich noch eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Diese ergab ein ungefähres Verhältnis Zn : Ni von 4 : 1, das noch über dem zu erwartenden Wert von  $7/6 : 1/3 = 3.5$  liegt, und auf wenige pulvrige Verunreinigungen (wahrscheinlich durch eine Zinkphosphatphase) auf den Kristallen zurückzuführen ist. Durch eine Substitution, bei der die Restladung von  $-1/3$  ausgeglichen wird, muss das Verhältnis Zn : Ni auf  $5/6 : 2/3$  reduziert werden. Von diesem Verhältnis liegt der anhand der Röntgenfluoreszenzanalyse nachgewiesene Wert deutlich entfernt. Außerdem wurde die Möglichkeit der Oxidation des  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{4+}$ -Komplexes zum  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Kation in Betracht gezogen. Damit könnte die negative Gerüstladung der Summenformel  $(\text{Zn}_{7/6}\text{P}_2\text{O}_8\text{H}_2)^{-5/3}$  von  $-5/3$  ausgeglichen werden. Da sich dies in einer Änderung des magnetischen Moments des Nickelkations ändern muss, wurde eine Messung des magnetischen Dipolmoments an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt<sup>1</sup>. Auch hierbei wurde in erster Näherung nur die Ni(II)-Spezies nachgewiesen (obwohl die Lage zu einem geringen Anteil mit Ni(III)-Spezies besetzt sein kann). Deshalb wird die partielle Besetzung der Wasserstoffposition zwischen O8B und O4 die reale Situation in der Kristallstruktur widerspiegeln, zumal der hohe anisotrope Auslenkungsparameter des Atoms O8 vor der Aufspaltung schon auf Wechselwirkungen des Atoms O8 mit dem Atom O4 hinwies.

Die Wechselwirkungen des SDAs zum Wirtgerüst sind im UH-11 eher schwach ausgeprägt. Die Aminogruppen der *en*-Einheit gehen Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen der käfigartigen Baueinheit des anorganischen Gerüsts ein (Abbildung 4.99, S. 196). Die Aminogruppe des N1 steht dabei in Wechselwirkung mit dem terminalen Atom O5, während die Aminogruppe des N2 eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Protonenakzeptoren sind dabei zum einen wiederum das Atom O5, zum anderen ist auch O2 beteiligt, das als überbrückendes Atom zwischen Zn1

<sup>1</sup> Bei der Messung wurde die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und daraus das effektive *Bohrsche* Magneton  $\mu_{\text{eff}}$  berechnet, das temperaturabhängig sein sollte. Der Wert von im Schnitt 3.2 spricht dabei für das überwiegende Vorliegen der Ni(II)-Spezies.

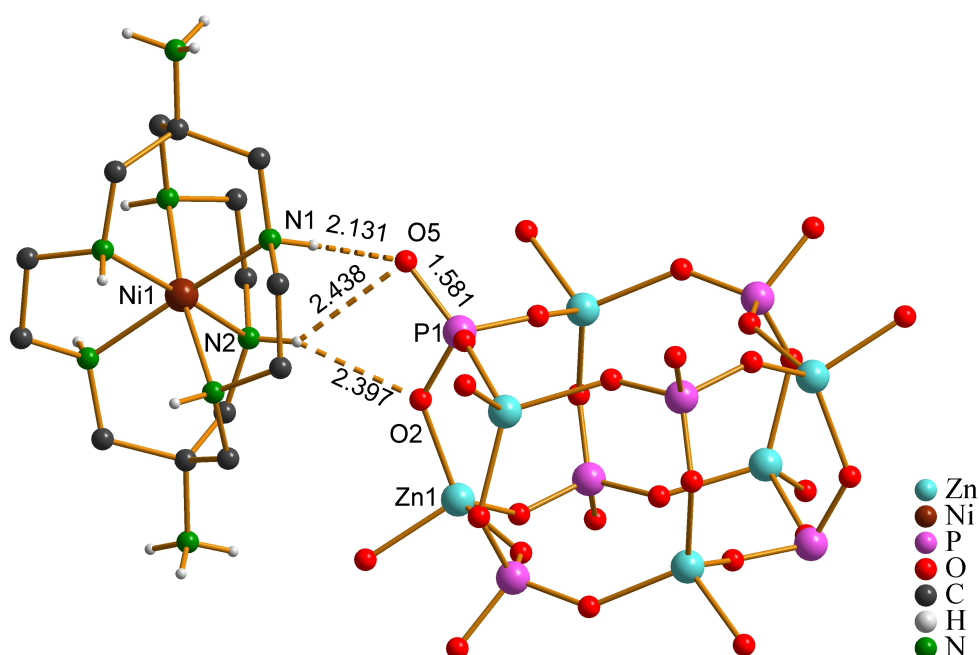


Abbildung 4.99 Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N2 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben.

und P1 vorliegt. Die H···O-Abstände sind mit 2.131 Å bis 2.438 Å vergleichsweise lang. Da O5 außerdem ein Protonendonator für das Sauerstoffatom O7 ist und damit auch keine große partiell negative Ladung trägt, muss es auch keine stark ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen zum SDA eingehen. O2 ist aufgrund seiner Lage zwischen einem Phosphor- und einem Zinkatom ebenfalls kein guter Protonenakzeptor, so dass auch hier keine kurzen N–H···O-Bindungslängen erwartet werden. Die primäre Aminogruppe des N3 steht in Wechselwirkung mit dem Sechsering der käfigartigen Baueinheit (Abbildung 4.100). Eine Wasserstoffbrückenbindung erfolgt zum Atom O3 und ist mit einer H···O-Bindung von 2.137 Å auch als eher schwach anzusehen, was wiederum mit der überbrückenden Funktion des Sauerstoffatoms erklärt werden kann. Die primäre Aminogruppe des N4 steht in Wechselwirkung mit der Phosphatgruppe um P2 (Abbildung 4.101), wobei zumindest das Sauerstoffatom O6 als Protonenakzeptor angesehen werden kann. Der H···O-Abstand beträgt 2.249 Å, was für ein überbrückendes Sauerstoffatom nicht zu lang ist. Hier muss wiederum der hohe anisotrope thermische Auslenkungsparameter des O6 berücksichtigt werden, der die wahre Position verfälscht. Der Abstand des O1 vom Wasserstoffatom der Aminogruppe ist mit 2.337 Å schon sehr lang. Außerdem sind beide H-O-P-Winkel mit im Schnitt 90.6° ungewöhnlich kurz.

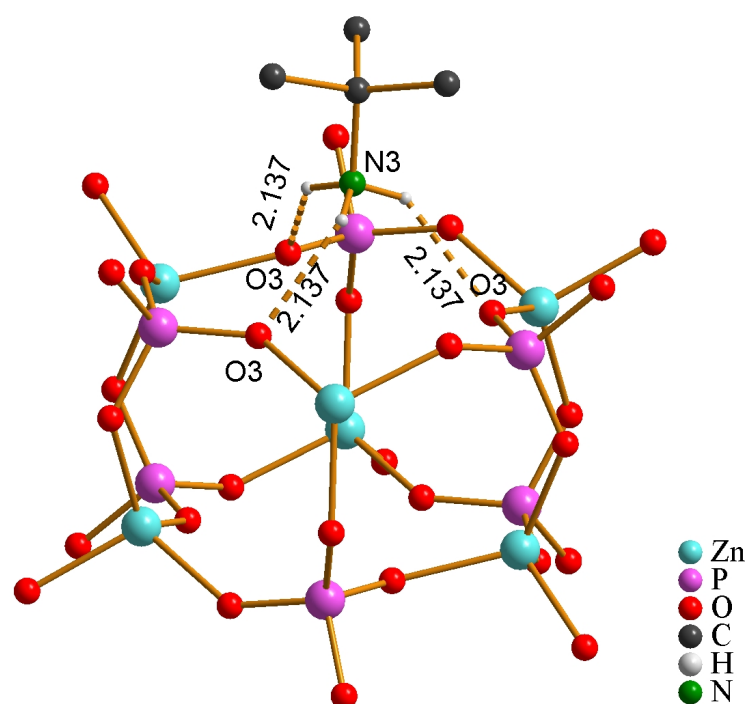


Abbildung 4.100 Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppe des N3 zum Gerüst (in Å angegeben).

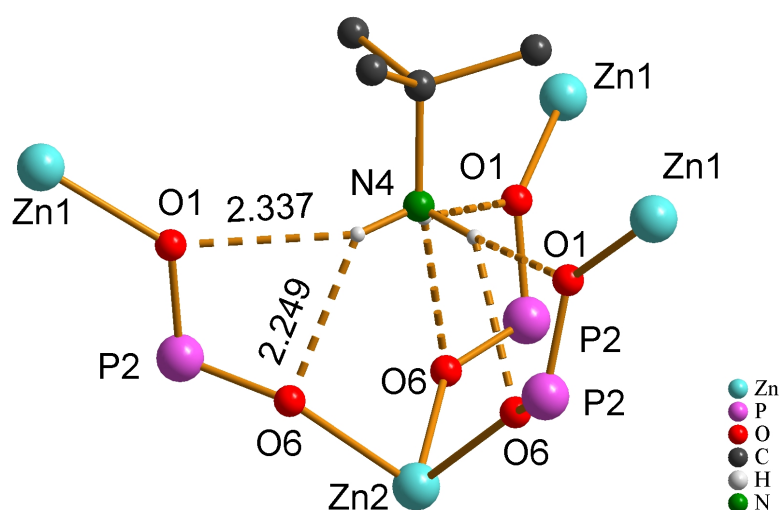


Abbildung 4.101 Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppe des N4 zum Gerüst (in Å angegeben).

Da der Austausch des Zentralkations des Käfigkomplexes einen solchen drastischen Einfluss hat, dass statt einer Kristallstruktur wie im UH-6 das dreidimensionale Netzwerk des UH-11 entsteht, lohnt sich hier ein Blick auf Unterschiede in den Ligandenstrukturen der Komplexe in den Zincophosphaten (vgl. Kapitel 2.6.4). Diese drücken sich hauptsächlich durch unterschiedliche Torsionswinkel der *en*-Einheiten aus. Im UH-6 liegt dieser Wert zwischen 54° und 56°. Der  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{4+}$ -Komplex im UH-11 weist dagegen einen

Wert von  $49^\circ$  auf. Bei einem solchen Betrag ergibt sich die Möglichkeit, dass zwei Aminogruppen mit zwei Sauerstoffatomen einer Phosphatgruppe des Wirtgerüsts in Wasserstoffbrückenbindungswechselwirkungen eintreten (Abbildung 4.99). Da auch im UH-6 solch ein Typ der Wechselwirkung – allerdings nur selten – beobachtet werden kann (vgl. Kapitel 4.1.1, Abbildung 4.13), sollte aber nicht alleine die Größe des Torsionswinkels als maßgeblicher Faktor des Verknüpfungsmusters angesehen werden. Es scheint eher so zu sein, dass im Falle des UH-11 anorganische Precursoren zunächst mit dem SDA wechselwirken können, die entweder aus einfachen Phosphattetraedern oder bereits höher kondensierten Einheiten wie Viererringen oder jenen hexagonalen Prismen bestehen, die sich letztendlich auch im UH-11 wieder finden; eine Untersuchung dieses Bildungsmechanismus liegt nicht vor. Anschließend findet im UH-11 ein Kristallwachstum um das SDA statt. Obwohl wahrscheinlich auch andere *Sarcophagin*-Komplexe wie der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex mit vergleichbaren Precursoren wechselwirken können, scheint dort aus sterischen Gründen ein Kristallwachstum um den Komplex herum nicht zu erfolgen, so dass ein dem UH-11 vergleichbares Zincophosphat mit ähnlicher Topologie nicht isoliert werden konnte. Da der Torsionswinkel im  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$  ca.  $46^\circ$  beträgt,<sup>[109]</sup> scheint sich hier eine gewisse Flexibilität des Komplexgerüsts in Bezug auf die direkte Komplexumgebung zu ergeben.

Mit Hilfe der Bond-valence-Rechnung werden die Bindungsverhältnisse in der Wirtstruktur des UH-11 überprüft. Bei allen Rechnungen werden die Beiträge, die die Atome O8A und O8B liefern, zunächst mit ihren Besetzungsfaktoren multipliziert. In einer ersten Rechnung werden nur die Bindungen zwischen den Zink-, Phosphor- und Sauerstoffatomen berücksichtigt. Die einzelnen Beiträge sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst. Für die Phosphoratome ergeben sich Werte, die im Bereich um den zu erwartenden Wert von 5 liegen. Für die Zinkatome ergeben sich Werte, die von dem erwarteten Wert von 2 unterschiedlich stark abweichen. Für das tetraedrisch koordinierte Zn1 liegt der Wert durchaus noch innerhalb der Fehlertoleranz. Zn2, das von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist, besitzt einen Beitrag von 2.46 und ist damit deutlich höher als 2. Die Ursache für diesen Wert kann teilweise mit der starken thermischen Auslenkung der Sauerstoffatome des O6 erklärt werden, die eine zu geringe Bindungslänge vortäuschen.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.19 Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P im UH-11.

	Zn1	Zn2	P1	P2	Σ
O1	0.52			1.39	1.91
O2	0.57		1.30		1.87
O3	0.51		1.32		1.83
O4	0.54		1.28		1.82
O5			1.11		1.11
O6		0.41		1.39	1.80
O7				1.20	1.20
O8A				0.76	0.76
O8B				0.41	0.41
Σ	2.14	6 · 0.41 = 2.46	5.01	5.15	

Für die Sauerstoffatome ergeben sich teilweise zu geringe Bond-valence-Beiträge, so dass hier noch Wechselwirkungen mit anderen Atomen untersucht werden müssen. Die Beiträge durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gerüstsauerstoffatomen sind in Tabelle 4.20 aufgelistet, wobei für die Wasserstoffbrückenbindung zwischen O7 und O8A bzw. O8B angenommen wurde, dass zwischen O7 und der zu  $\frac{2}{3}$  besetzten Lage des Atoms O8A eine positive Ladung von  $+\frac{2}{3}$  verteilt ist, die aufgrund der ähnlichen Abstände der Sauerstoffatome zu ihren benachbarten Phosphoratomen keinem Atom direkt zugeordnet wurde, so dass in Tabelle 4.20 jedem Atom ein Wert von  $+\frac{1}{3}$  zugeteilt wurde. Die verbliebene positive Ladung von  $+\frac{1}{3}$  liegt zwischen O7 und O8B, wobei O8B hier eindeutig der Protonenakzeptor ist. Es ergeben sich für die Protonendonoren Beiträge, die in Tabelle 4.21 (S. 200) zusammengefasst sind.

Tabelle 4.20 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^- \cdots \text{O}-\text{H}$ -Bindungen im UH-11.

	Übertrag aus Tab. 4.19	O5	O7	O8A	O8B	Σ
O4	1.82				0.15/3	1.87
O7	1.20	0.34		0.29		1.83
O8A	0.76		0.33			1.09
O8B	0.41		0.04			0.45

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.21 Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch O–H...O-Bindungen im UH-11.

	Übertrag aus Tab. 4.19 und 4.20	O4	O7	O8B	Σ
O5	1.11		0.66		1.77
O7	1.83			0.33	2.16
O8B	0.45	0.85/3			0.73

Abschließend werden noch die N–H...O–P-Kontakte in die Berechnung einbezogen. Die insgesamt resultierenden Bond-valence-Beiträge für die Sauerstoffatome zeigt Tabelle 4.22. Die Stickstoffatome sind hier allgemein als N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> bezeichnet und beziehen sich nicht auf die konkreten Atomnamen.

Tabelle 4.22 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch O<sup>–</sup>...H–N-Bindungen zum SDA im UH-11.

	Übertrag aus Tab. 4.19 bis 4.21	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Σ
O1	1.91	0.08		1.99
O2	1.87	0.07		1.94
O3	1.83	0.18		2.01
O4	1.82			1.82
O5	1.77	0.11	0.08	1.96
O6	1.80		0.15	1.85
O7	2.16			2.16
O8A	1.09			1.09
O8B	0.73			0.73

Letztendlich resultieren für die Sauerstoffatome O1 bis O6 Werte, die um den Erwartungswert von 2 liegen. Die Atome O8A und O8B können durch ihre Besetzungsfaktoren geteilt werden, um den Bond-valence-Beitrag bei voll-besetzten Positionen zu erhalten. Für O8A liegt er bei 1.64, O8B weist einen Wert von 2.19 auf. Hier werden die Grenzen der Bond-valence-Methode deutlich, wenn es darum geht, aus Wasserstoffbrückenbindungen zu teil-besetzten Atomlagen diese Beiträge sinnvoll auf die beteiligten Atome zu verteilen.

Das UH-11 stellt ein eindrucksvolles Beispiel dar, wie geringe Änderungen in der Struktur des SDAs Einfluss auf die Kristallstruktur des jeweiligen Metallophosphats nehmen können. Der entscheidende Faktor liegt dabei

wahrscheinlich in der Ausrichtung der *en*-Einheiten im Käfigkomplex. Dadurch werden bestimmte Wechselwirkungen zu Sauerstoffatomen der Precursoren ermöglicht, die bei geringen Änderungen des Torsionswinkels nicht mehr stattfinden, bzw. bei denen eine anschließende Kondensation dieser Einheiten zu einer Gerüststruktur aus sterischen Gründen nicht erfolgen kann.

#### 4.5.2 Thermogravimetrie

Das UH-11 konnte phasenrein isoliert werden und mittels Thermogravimetrie auf seine Temperaturstabilität untersucht werden. Es wurden 15.0 mg Produkt eingewogen und mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 °C/min auf 1000 °C erhitzt. Der Kurvenverlauf ist in Abbildung 4.102 dargestellt. Bis ca. 300 °C wird kein Masseverlust beobachtet. Oberhalb von 300 °C bis 500 °C findet dann eine drastische Gewichtsabnahme statt. Um

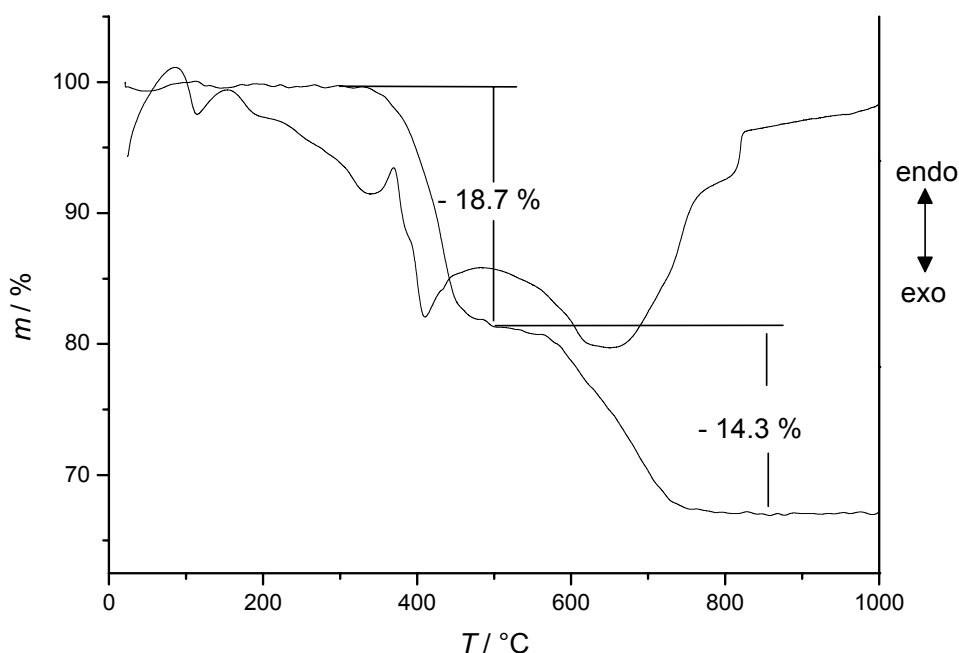


Abbildung 4.102 Thermogravimetrie von UH-11.

500 °C ist die Probe relativ stabil gegen thermische Zersetzungen, unterliegt bei höheren Temperaturen aber weiterer Zersetzung, bis die Substanz ab 750 °C keinen weiteren Masseverlust aufweist. Die zwei Stufen können analog dem Kurvenverlauf des UH-6 der Zersetzung des eingelagerten Komplexkations zugeordnet werden. Auch im Komplexchlorid [Ni(diAMHsar)]Cl<sub>4</sub>-Hydrat wird ein ähnliches Bild beobachtet (Abbildung 4.103, S. 202). Die Masseabnahme im UH-11 von 18.7 Massen-%, die bis 500 °C beobachtet wird, kann der Abspaltung aller Aminogruppen und

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Wasserstoffatome zugeordnet werden, wie die in Kapitel 4.5.4 dargestellten IR-Spektren belegen. Deren Masseanteil im UH-11 von 12.6 Massen-% weicht dabei stark von den beobachteten 18.7 Massen-% ab, so dass entweder bereits erste kohlenstoffhaltige Molekülteile pyrolysiert werden, oder eine teilweise Kondensation des Gerüsts unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen stattfindet. Oberhalb von 500 °C werden alle Kohlenstoffatome abgespalten, so dass ab ca. 750 °C nur noch ein anorganisches Phosphat zurückbleibt. Interessanterweise ist im  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$  bereits ab 580 °C keine weitere Zersetzung zu beobachten, so dass es wahrscheinlicher ist, dass im UH-11 eine Kondensation des anorganischen Gerüsts im Bereich der zweiten Stufe auftritt und den Kurvenabfall bis 750 °C verlängert. Eine Kondensation muss zwingend auftreten, da die gemessene Restmasse von 67.0 Massen-% geringer ist als es der Wirtstruktur im UH-11 inklusive des Nickelkations entspricht (73.2 Massen-%).

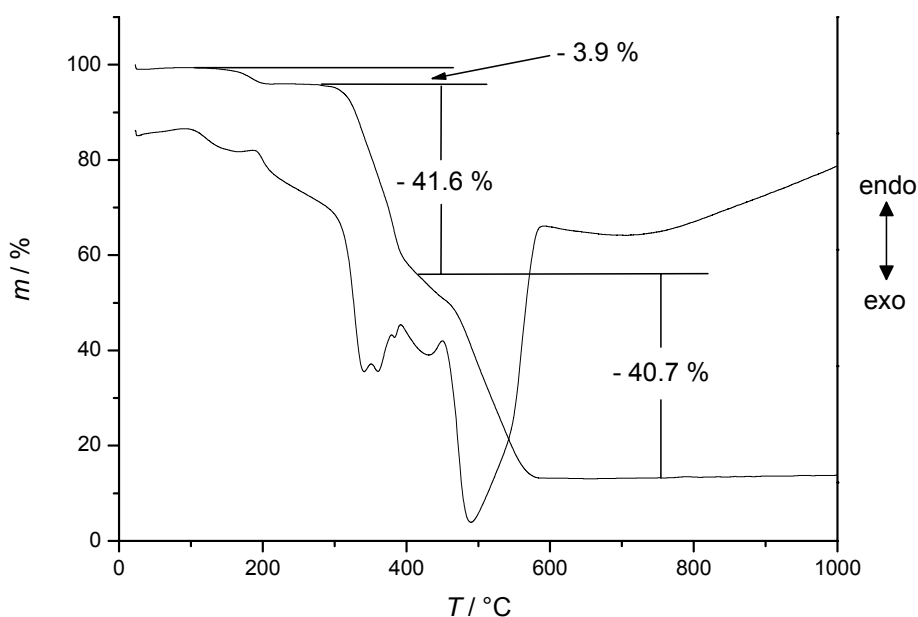


Abbildung 4.103 Thermogravimetrie des  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$ -Hydrats.

Um die thermische Stabilität und möglicherweise bei hohen Temperaturen gebildete Zwischenprodukte zu überprüfen, wurden Proben in zugedeckten Porzellanschalen im Ofen auf 300 °C bzw. 500 °C erhitzt. Die Temperaturerhöhung erfolgte genau wie bei der thermogravimetrischen Messung in Schritten von 5 °C/min. Bei 300 °C zeigte die Probe augenscheinlich keinerlei Zersetzungsprodukte, das Pulver blieb rosafarben. Die Probe lag nach dem Erhitzen auf 500 °C als tiefschwarzes Produkt vor, das unter dem Lichtmikroskop einen teerartigen Eindruck machte. Dies kann als Hinweis auf die



Zersetzung des organischen Liganden und die Bildung von Kohlenstoffspezies gedeutet werden. Die temperaturbehandelten Proben wurden anschließend anhand der Röntgendiffraktometrie sowie IR- und UV-vis-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

### 4.5.3 Röntgen-Pulverdiffraktogramm

Das Zinkzincophosphat UH-11 kann als phasenreines Produkt erhalten werden, wie das in Abbildung 4.104 dargestellte Pulverdiffraktogramm zeigt. Die röntgenographische Messung erfolgte in Transmission. Ein Vergleich mit den aus Einkristalldaten berechneten Reflexlagen weist eine hohe Übereinstimmung auf. Eine auf 300 °C erhitzte Probe wurde nach dem Abkühlen ebenfalls röntgenographisch untersucht. Es ergaben sich dabei keine nennenswerten Abweichungen in den beiden Diffraktogrammen (Abbildung 4.105, S.204), was auf eine relativ hohe thermische Stabilität des UH-11 schließen lässt. Wie bereits im Falle des UH-6 beobachtet wurde, fällt die Gerüststruktur beim Erhitzen auf 500 °C, wobei sich der SDA zersetzt, zusammen. Es resultiert ein Diffraktogramm, das lediglich einen breiten

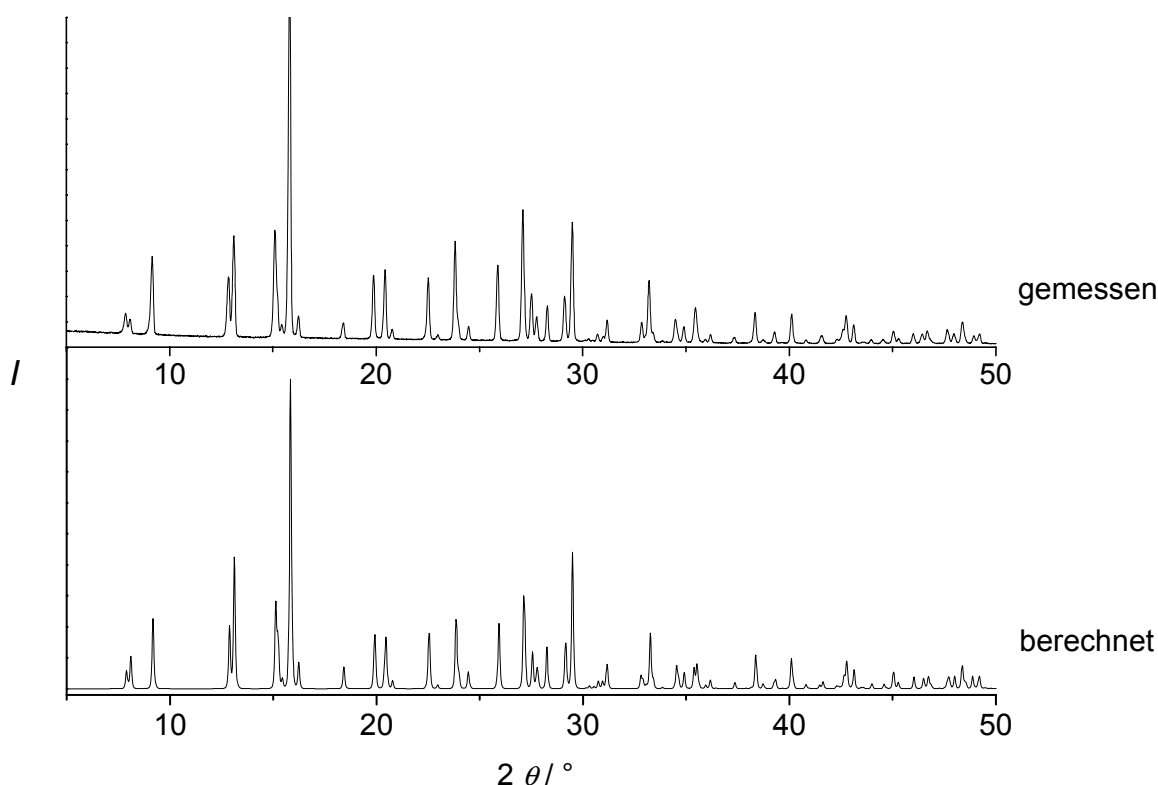


Abbildung 4.104 Pulverdiffraktogramm des UH-11. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten berechnet.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Reflex zeigt, der auf ein amorphes Produkt hinweist (Abbildung 4.106). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein glasartiges Metallphosphat.

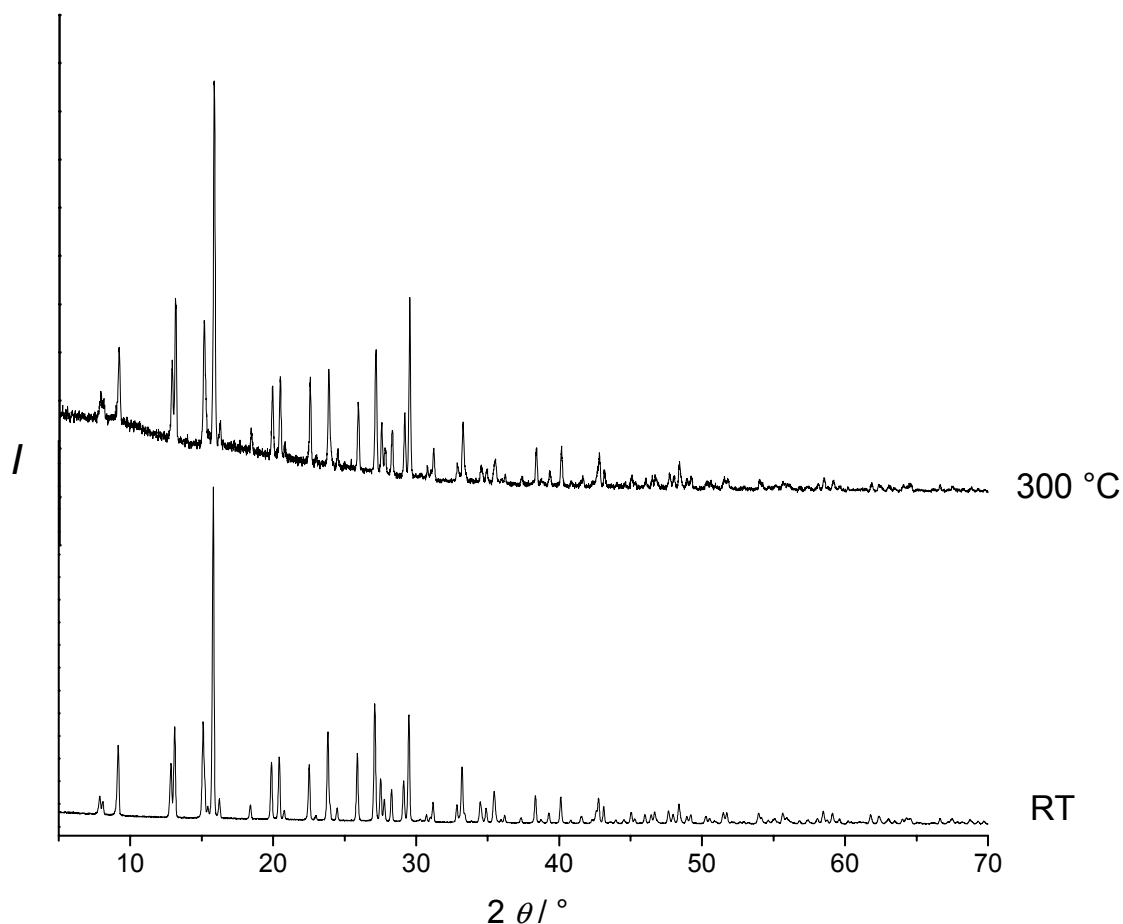


Abbildung 4.105 Pulverdiffraktogramme des unbehandelten UH-11 (unten) und der bis auf  $300\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten Probe (oben).

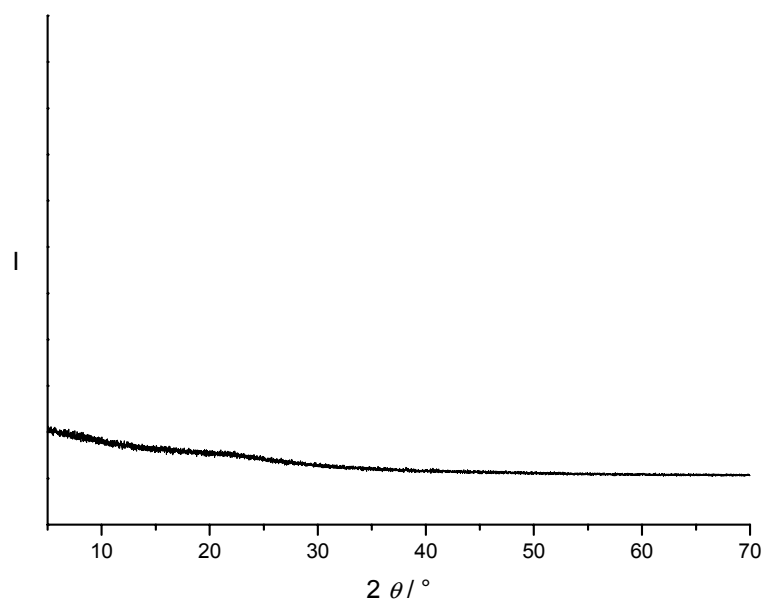


Abbildung 4.106 Diffraktogramm des bis auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten UH-11.

#### 4.5.4 IR-Spektrum

Von einer Probe des UH-11 wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 4.107 dargestellt ist. Generell kann festgehalten werden, dass sich Banden wieder finden, die für den eingelagerten  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]^{4+}$ -Komplex charakteristisch sind. So kann im reinen Komplexchlorid eine Bande bei  $3129\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Diese ist den Valenzschwingungen der primären Aminogruppen zuzuordnen. Im UH-11 liegt sie als breite Bande bei  $3130\text{ cm}^{-1}$  vor. Damit liegt die Stärke der Wechselwirkungen, die im  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$ -Hydrat durch  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte und im UH-11 durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Gerüstsauerstoffatomen zustande kommen, in der gleichen Größenordnung. Dies drückt sich durch ähnliche Bindungslängen aus: Im UH-11 betragen die  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände  $2.131\text{ \AA}$  und  $2.397\text{ \AA}$  (Abbildung 4.99 und Abbildung 4.100), während sie im Komplexsalz bei  $2.243\text{ \AA}^{[103]}$  liegen. Im  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$ -Hydrat sind bei  $2614\text{ cm}^{-1}$ ,  $2540\text{ cm}^{-1}$  und  $2097\text{ cm}^{-1}$  Banden zu erkennen, die ebenfalls charakteristisch für primäre Aminogruppen sind. Im UH-11 sind vergleichbare Banden nur noch als Schultern oder Banden mit geringer Intensität bei  $2600\text{ cm}^{-1}$ ,  $2540\text{ cm}^{-1}$  und  $2030\text{ cm}^{-1}$  nachzuweisen. Die Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Komplexsalz treten bei den Wellenzahlen  $2873\text{ cm}^{-1}$  und

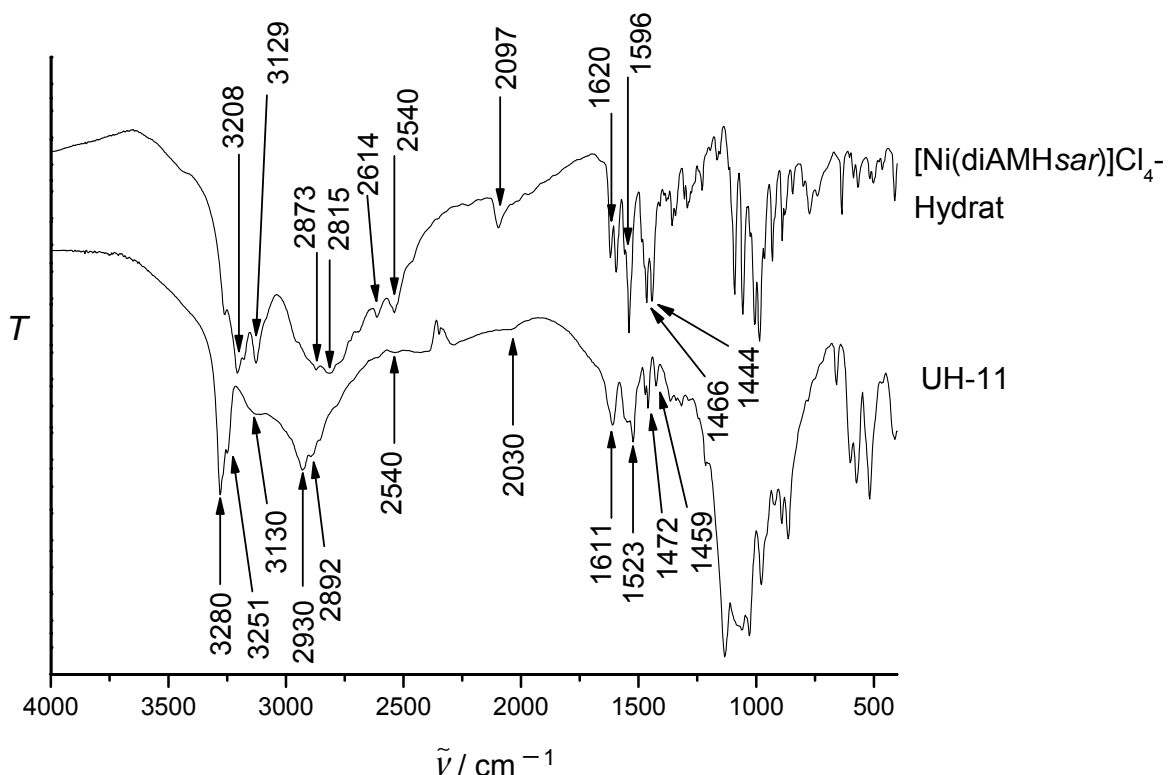


Abbildung 4.107 IR-Spektrum des UH-11.

2815  $\text{cm}^{-1}$  auf, während im UH-11 die Anregungen bei 2930  $\text{cm}^{-1}$  und 2892  $\text{cm}^{-1}$  erfolgen. Die N–H-Deformationsschwingungen erfolgen im UH-11 bei 1611  $\text{cm}^{-1}$  und 1523  $\text{cm}^{-1}$ , im Komplexsalz bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  und 1596  $\text{cm}^{-1}$ . Benachbart liegen die C–H-Deformationsschwingungen, wobei die Lagen im UH-11 (1472  $\text{cm}^{-1}$  und 1459  $\text{cm}^{-1}$ ) bei nahezu gleichen Werten beobachtet werden wie im reinen Komplexchlorid (1466  $\text{cm}^{-1}$  und 1444  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Schwingungen des Komplexes im fingerprint-Bereich werden im UH-11 teilweise durch die Phosphatschwingungen überlagert.

Sowohl im UH-11 als auch im Komplexsalz werden um 3200  $\text{cm}^{-1}$  Anregungen der Hydroxygruppen beobachtet. Im UH-11 liegen die Banden bei 3280  $\text{cm}^{-1}$  und 3251  $\text{cm}^{-1}$ , während im  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$ -Hydrat das Kristallwasser bei 3208  $\text{cm}^{-1}$  zu Schwingungen angeregt wird.

Von den auf 300 °C bzw. 500 °C erhitzten UH-11-Proben wurden ebenfalls IR-Messungen durchgeführt (Abbildung 4.108). Es zeigt sich dabei, dass ein Erhitzen auf 300 °C keinen merklichen Einfluss auf die Verbindung hat: Alle Banden, die bereits bei der thermisch nicht behandelten Probe auftreten, sind auch in der auf 300 °C erhitzten Probe zu beobachten. Für Banden mit signifikanten Intensitäten konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass sich ihre Maxima verglichen zur unbehandelten Probe nicht merklich verschoben haben. Wird das Zincophosphat auf 500 °C erhitzt, färbt sich die Probe tiefschwarz. Das IR-Spektrum macht deutlich, dass das SDA zersetzt wurde. Es können weder N–H- noch C–H-Schwingungen ausgemacht werden. Dies unterstützt die Annahme, die bereits nach der thermoanalytischen Untersuchung gemacht wurde, dass bis 500 °C alle Aminogruppen und die Wasserstoffatome der Methylengruppen abgespalten werden. Im IR-Spektrum können lediglich eine schwache und breite Bande um 3400  $\text{cm}^{-1}$  sowie relativ breite Banden von 1600  $\text{cm}^{-1}$  bis 500  $\text{cm}^{-1}$  ausgemacht werden, die auf eine amorphe Phosphatverbindung hinweisen, wie es bereits in einer auf 500 °C erhitzten UH-6-Probe beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 4.1.4, Abbildung 4.22).

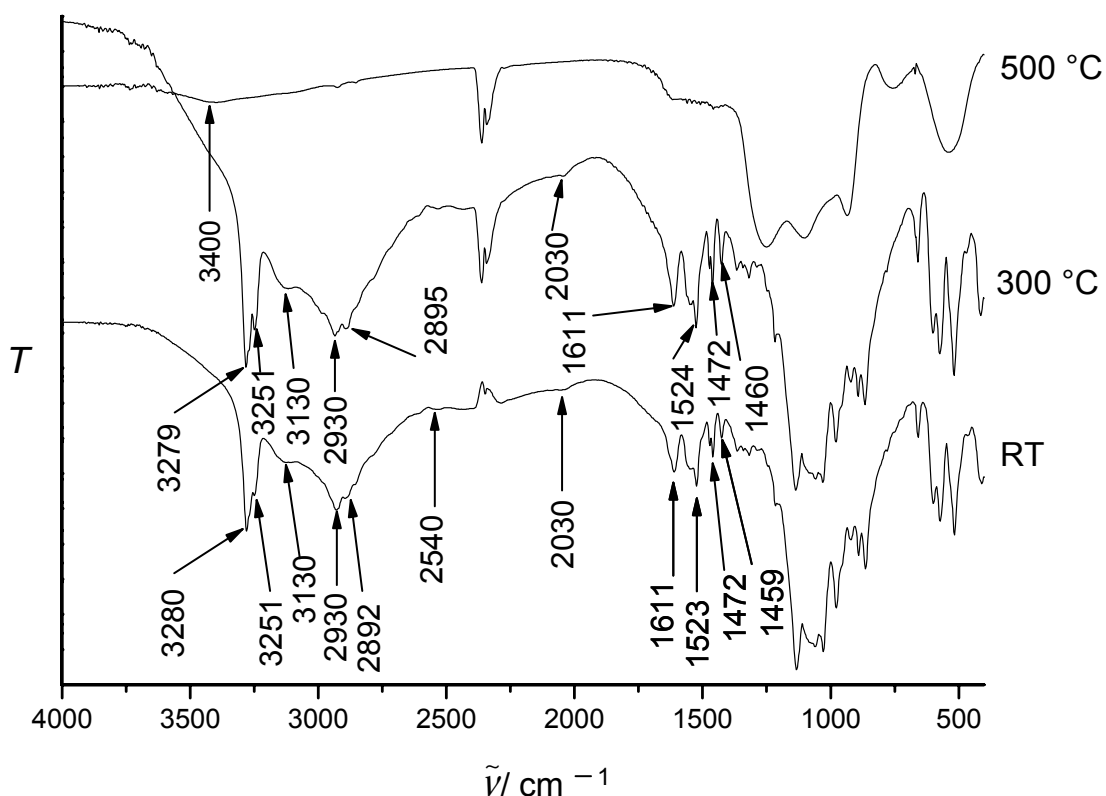


Abbildung 4.108 IR-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-11.

#### 4.5.5 UV-vis-Spektrum

Die UV-vis-Spektren des UH-11 und des reinen  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$ -Hydrats sind in Abbildung 4.109 dargestellt. In beiden Verbindungen können die für

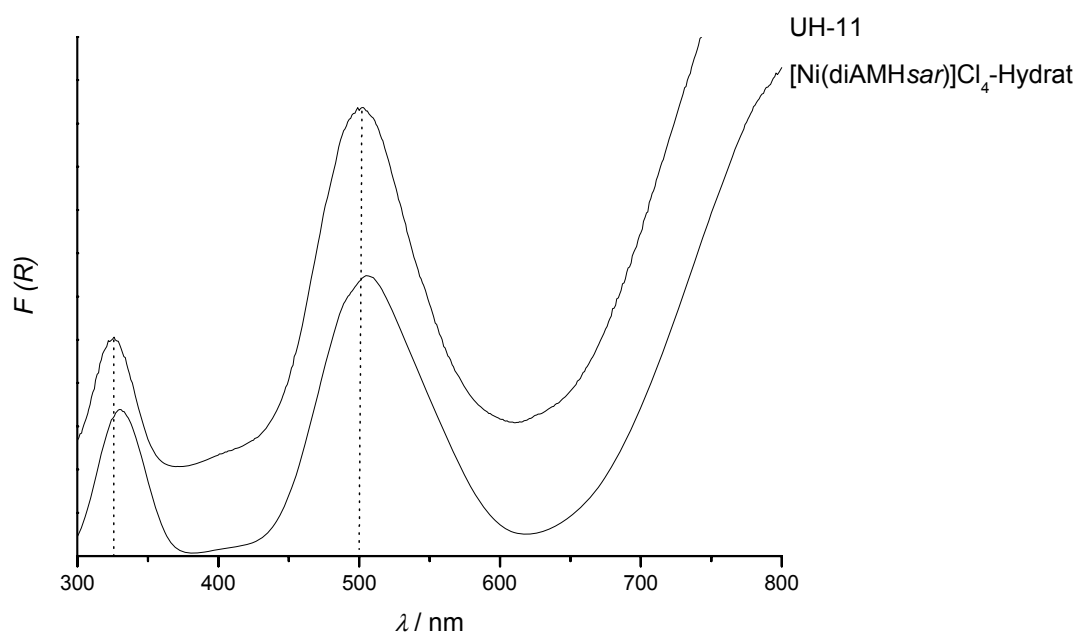


Abbildung 4.109 UV-vis-Spektrum von UH-11.

oktaedrische Nickel-Aminkomplexe typischen Elektronenübergänge beobachtet werden, wobei hier aufgrund der niedrigeren Symmetrie des  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$  eine Feinaufspaltung der Energieniveaus resultiert, die mit der durchgeführten UV-vis-Messung allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Der Übergang  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  findet im UH-11 bei 501 nm statt, während bei 326 nm der Elektronenübergang  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  beobachtet werden kann. Der Übergang  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  erfolgt für  $[\text{NiN}_6]^{2+}$ -Komplexe üblicherweise im nahen Infrarotbereich und konnte hier mit der durchgeführten Messung nicht nachgewiesen werden. Die Maxima im UH-11 sind gegenüber dem Komplexchlorid um 4 nm zu geringeren Wellenlängen verschoben, es tritt eine Blauverschiebung auf. Diese ist aber sehr gering und kann einem leicht stärkeren Ligandenfeld des Nickelkomplexes im UH-11 zugeordnet werden, welches eine stärkere Aufspaltung der Energieniveaus der *d*-Orbitale bewirkt. Die auf 300 °C erhitzte Probe zeigt größtenteils Übereinstimmungen mit der unbehandelten Probe, obwohl eine erneute Blauverschiebung um ca. 4 nm gemessen wurde (Abbildung 4.110), die Absorptionsmaxima liegen bei 498 nm und 322 nm. Möglicherweise hat beim Aufheizen eine gewisse Neuordnung innerhalb der Kristallstruktur stattgefunden, bei der die Wechselwirkungen zwischen Wirtstruktur und SDA nochmals leicht gestiegen sind. Außerdem kann bei ca. 410 nm eine weitere, schwache Bande beobachtet werden, die wahrscheinlich auf ein Zersetzungsprodukt des Nickelkomplexes hindeutet. Wie erwartet, zeigt das UV-vis-Spektrum der auf 500 °C erhitzten Substanz nur einen Absorptionsverlauf, der sich über den gesamten Wellenlängenbereich erstreckt (Abbildung 4.110). Es können hier auch keine Absorptionen von verbliebenen Nickel-Amin-Gruppen ausgemacht werden, was zusätzlich bestätigt, dass zuerst alle Aminogruppen bis 500 °C abgespaltet werden.

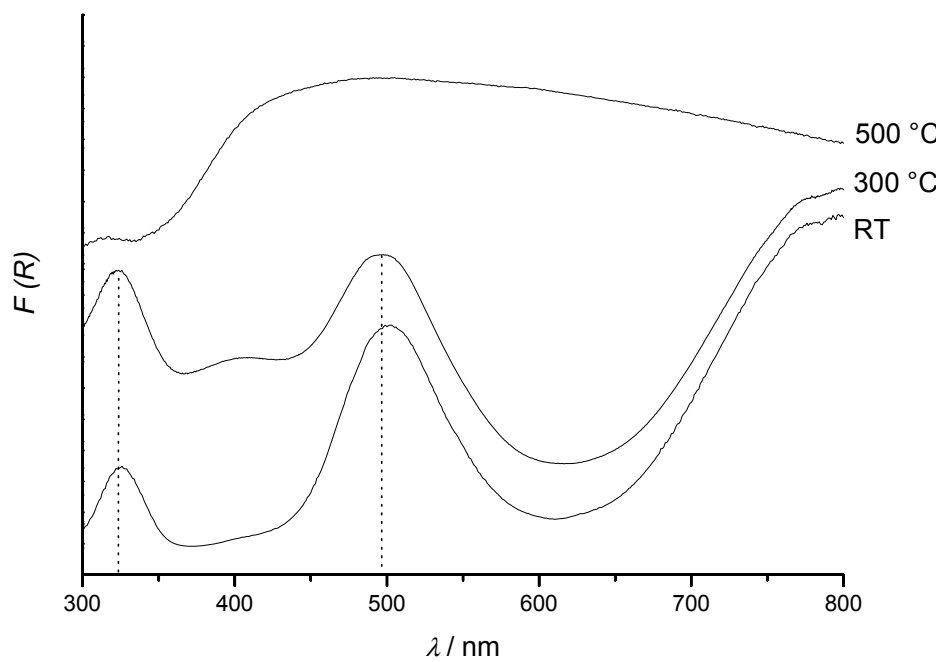


Abbildung 4.110 UV-vis-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-11.

### 4.6 Das Alumophosphat UH-12

#### 4.6.1 Kristallstruktur des UH-12

Nach der erfolgreichen Synthese des Zinco-phosphats UH-6 und des Zincoalumophosphats UH-9 bestand eine weitere Überlegung darin, die Zinkquelle im Synthesegel vollständig durch eine entsprechende Aluminiumquelle zu ersetzen, so dass die Bildung eines reinen Alumophosphats ermöglicht würde. Dieses sollte im Gegensatz zu vergleichbaren Zinco-phosphat-Strukturen eine höhere thermische Stabilität aufweisen und daher gegebenenfalls auch Calcinationsprozessen zur Entfernung des SDAs widerstehen können, sofern das Gerüst eine Raumnetzstruktur aufweist.

Die Darstellung des UH-12 bereitete insofern Probleme, als das Produkt aus einem Feststoffbrocken am Boden des Autoklaven isoliert wurde, wie in Kapitel 3.4.8 bereits beschrieben wurde. Die Bildung größerer Kristalle fand im Innern des Bodensatzes statt, so dass eine homogene Verteilung aller Reaktionspartner im Autoklaven nicht gewährleistet war und die Reaktionsbedingungen, die zur Bildung des UH-12 führen, noch nicht genauer bekannt sind. Dennoch konnten während einer Synthese Kristalle isoliert werden, die für eine Strukturanalyse mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie von ausreichender Qualität waren. Das Produkt fiel hierbei in Form von gelben Kristallen mit dreieckiger Gestalt an (Abbildung 4.111).

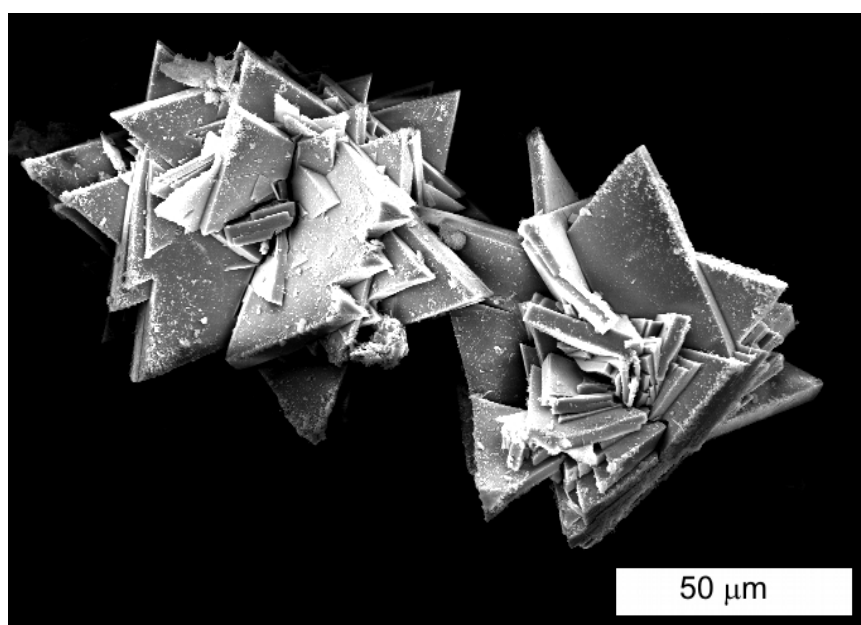


Abbildung 4.111 REM-Aufnahme des UH-12.



Beim UH-12 handelt es sich um ein Alumophosphat, das einen schichtartigen Aufbau besitzt. Dabei wird eine Schicht der anorganischen Wirtstruktur zu beiden Seiten von Cobaltkomplexen umschlossen (Abbildung 4.112). Die Strukturlösung war mit Schwierigkeiten verbunden, da zwischen den Komplexschichten relativ große Bereiche mit geringer Restelektronendichte nachgewiesen wurden. In diesen Bereichen sollten Kristallwasser- oder andere Moleküle zu finden sein. Wahrscheinlich sind diese Bereiche mit fehlgeordneten Kristallwassermolekülen besetzt; auf dieses Problem wird weiter unten genauer eingegangen. Die Atome der Aluminiumphosphatschicht und des Komplexes ließen sich dagegen eindeutig bestimmen. Bis auf die Atome des Kristallwassers und die Wasserstoffatome, die isotrop verfeinert wurden, konnten alle Atome anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome des Komplexes wurden an die entsprechenden Kohlenstoff- und Stickstoffatome rangerechnet und mit diesen zusammen verfeinert. UH-12 kristallisiert in der azentrischen trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}2$  und besitzt eine sehr große Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 17.372(2) \text{ \AA}$  und  $c = 57.104(8) \text{ \AA}$ .

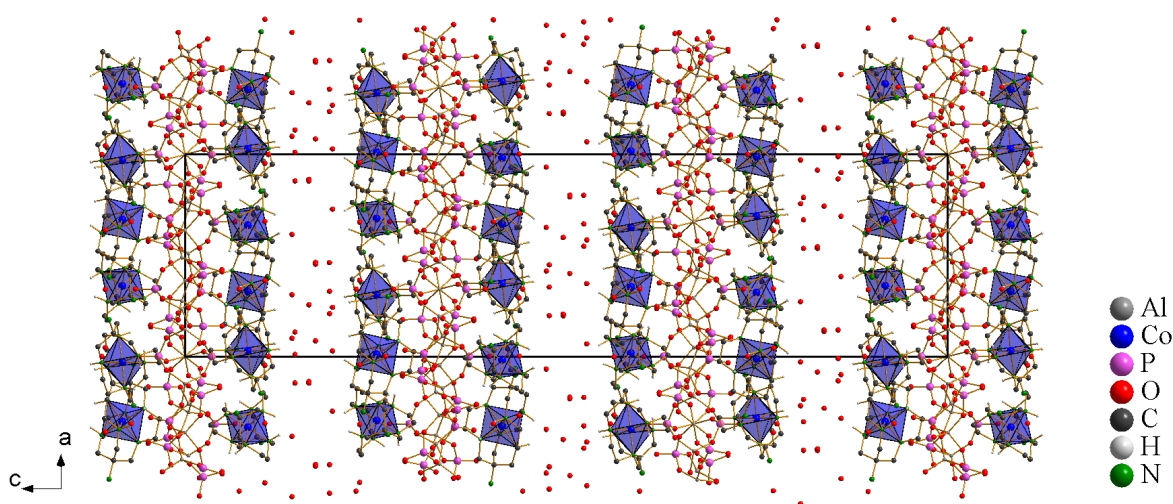


Abbildung 4.112 Die Kristallstruktur des UH-12. Blick auf die Elementarzelle entlang der  $b$ -Achse.

Die asymmetrische Baueinheit des UH-12 ist in Abbildung 4.113 (S. 212) dargestellt. Neben dem Cobaltkomplex in der  $le_3$ -Konformation, der wahrscheinlich nicht zusätzlich protoniert vorliegt, wie die weiteren Betrachtungen zeigen werden, liegen zum einen drei Aluminiumatome vor, von denen die Atome Al2 und Al3 auf der zweizähligen Drehachse liegen. Die Aluminiumatome sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei sich teilweise

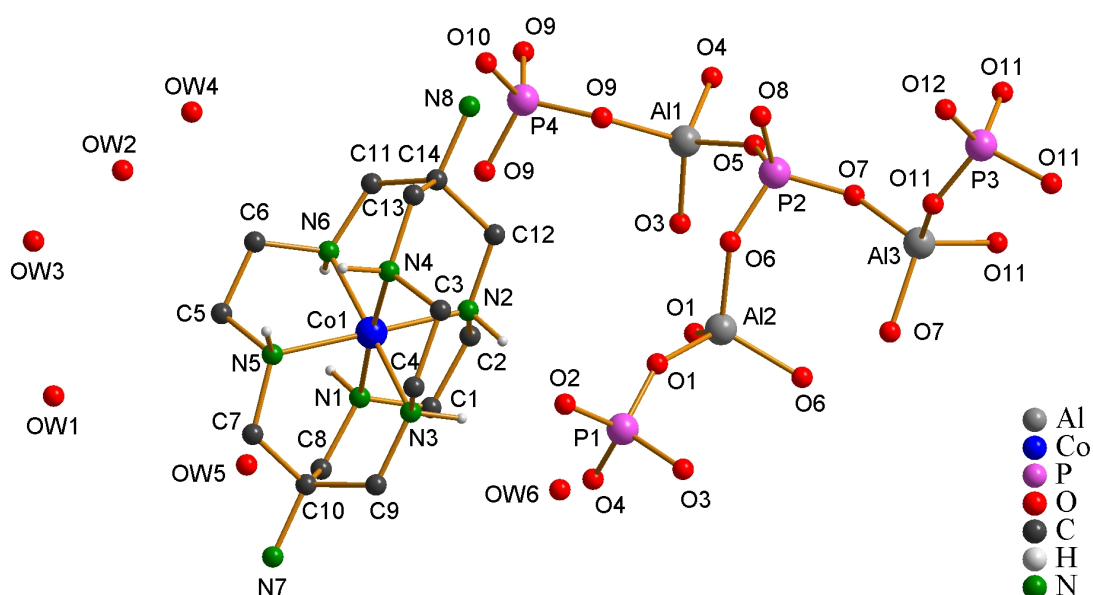


Abbildung 4.113 Die Kristallstruktur des UH-12: Die asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der  $\Lambda_{888}$ -Konformation abgebildet. Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

starke Verzerrungen der einzelnen Tetraeder ergeben. Die Winkel reichen von  $100.6^\circ$  bis  $114.8^\circ$  mit einem Mittelwert von  $109.5^\circ$ . Die Standardabweichung beträgt  $1.7^\circ$ . Die Bindungslängen weisen Werte zwischen  $1.724 \text{ \AA}$  und  $1.763 \text{ \AA}$  auf. Es ergibt sich ein Mittelwert von  $1.745 \text{ \AA}$  (Standardabweichung  $0.012 \text{ \AA}$ ). Die Aluminiumatome sind jeweils von vier Phosphattetraedern umgeben. In den Phosphattetraedern liegen die Winkel zwischen  $106.3^\circ$  und  $112.8^\circ$ , es resultiert ein Mittelwert von  $109.4^\circ$  bei einer Standardabweichung von  $2.3^\circ$ . Die P–O-Bindungslängen liegen mit Werten von  $1.489 \text{ \AA}$  bis  $1.546 \text{ \AA}$  in dem für Phosphatgruppen üblichen Bereich. Die einzige Ausnahme stellt hier der Abstand des Atoms O12 zum Phosphoratom P3 dar, dessen Betrag von  $1.431 \text{ \AA}$  ungewöhnlich kurz ist. Auf dieses Phänomen wird weiter unten eingegangen.

Insgesamt wird durch die asymmetrische Einheit eine interessante Struktur ausgebildet. In der Aluminiumphosphatschicht findet sich zum einen die bereits aus dem UH-6 bekannte käfigartige Baueinheit wieder, die hier jedoch aus zwei Phosphor- und drei Aluminiumatomen gebildet wird (Abbildung 4.114 unten links). Eine Verknüpfung zu weiteren Atomen erfolgt über die drei Aluminiumatome des Al3, was letztendlich eine Schichtbildung ermöglicht. Somit ist die käfigartige Baueinheit im UH-12 eher mit jener in der Struktur des Zinophosphats LMU-6<sup>[24]</sup> vergleichbar, in dem die ebenfalls auftretende käfigartige Baueinheit über die drei Metallatome – in diesem Fall

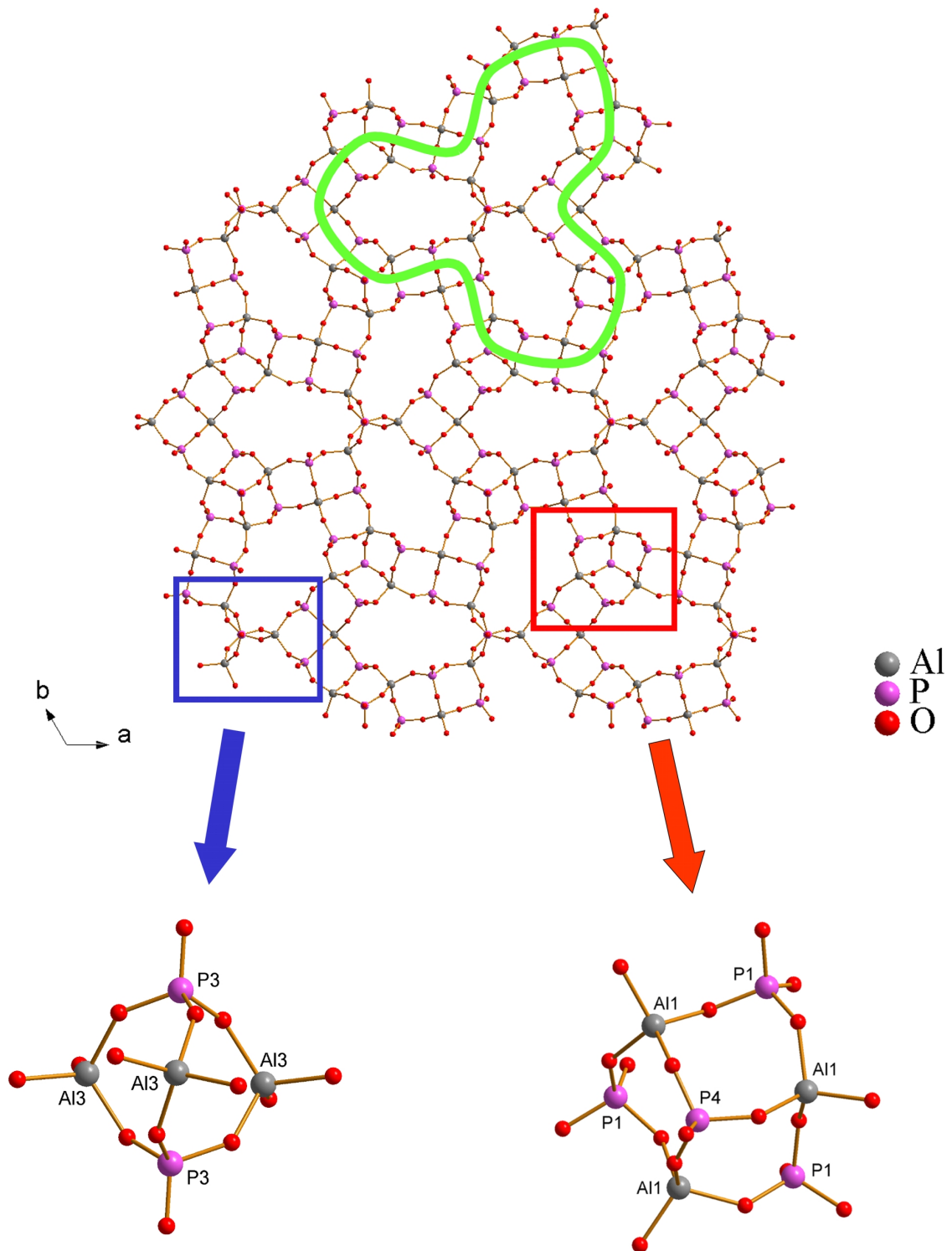


Abbildung 4.114 Die Kristallstruktur des UH-12. Die Struktur der Aluminiumphosphatschicht (oben) ist aus käfigartigen Baueinheiten (unten links) und ungewöhnlichen Verknüpfungen von Viererringen (unten rechts) aufgebaut. Die kleeblattartige Umgebung der käfigartigen Baueinheit ist im oberen Bild grün hervorgehoben.

Zink – Verknüpfungen zu anderen Baueinheiten aufweist. Im UH-12 liegen außerdem noch Viererringe vor, die miteinander verknüpft sind und die

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

---

käfigartigen Baueinheiten (in Abbildung 4.114 oben blau hervorgehoben) umschließen. Damit ergibt sich für die käfigartigen Baueinheiten eine Umgebung, die das Bild eines dreiblättrigen Kleeblatts vermittelt (Abbildung 4.114 oben, grün hervorgehoben). Über diesen großen Zehnerfenstern sind die Cobaltkomplexe positioniert, eine genauere Beschreibung erfolgt weiter unten. In der Struktur tritt noch ein weiteres ungewöhnliches Bauelement auf. Hier sind drei Viererringe so angeordnet, dass sie den Eindruck eines fast vollständigen  $[4^6]$ -Käfigs vermitteln, dem auf einer Ecke ein Atom fehlt (Abbildung 4.114 unten rechts). Das Motiv kann auch als ein Sechsering aus alternierenden  $[\text{AlO}_4]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern beschrieben werden, der durch eine  $[\text{PO}_4]$ -Gruppe überkappt ist. Auch dieses Verknüpfungsmuster wurde bereits in einer Anzahl von zeotypen Strukturen nachgewiesen.<sup>[123-125]</sup> Beim UH-12 handelt es sich um eine hochsymmetrische Struktur, die sowohl eine dreizählige als auch eine zweizählige Drehachse aufweist. Die hohe Symmetrie ergibt sich hier allerdings nicht durch einen Symmetrietransfer vom SDA auf das Wirtgerüst. Im UH-12 liegt vielmehr die oben beschriebene käfigartige Baueinheit auf der dreizähligen Drehachse, um die herum sich die Cobaltkomplexe anordnen. Die Komplexe ihrerseits bilden eine relativ dichte Schicht (Abbildung 4.115), wobei keine direkten Kontakte durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen erfolgen. Diese werden vielmehr zu der benachbarten Aluminiumphosphatschicht und den weiter unten beschriebenen, zwischen den Komplexschichten befindlichen Molekülen bzw. Anionen ausgebildet. Die Wirtstruktur des UH-12 weist, wie oben bereits erwähnt, einige Baueinheiten auf, die aus einer Vielzahl anderer zeotyper Verbindungen bekannt sind. Die Gesamtstruktur konnte allerdings bis jetzt in keiner anderen Verbindung nachgewiesen werden. Dies ist auch deshalb interessant, da sowohl das UH-12 als auch die Aluminiumphosphatschicht azentrisch sind, obwohl in der Synthese ein Racemat des Cobaltkomplexes eingesetzt wurde. Generell sollte es hier wie beim UH-6 möglich sein, durch den Einsatz von enantiomerenreinem  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  das Alumophosphat UH-12 ebenfalls in Form nur eines Enantiomers zu erhalten. Eine Bedingung hierfür ist allerdings, dass der Komplex unter den Reaktionsbedingungen eine ausreichende Stabilität gegenüber Racemisierungen aufweist.

Die Beschreibung der Räume zwischen benachbarten Komplexschichten bereitet einige Probleme. In diesem Bereich wurden Atompositionen

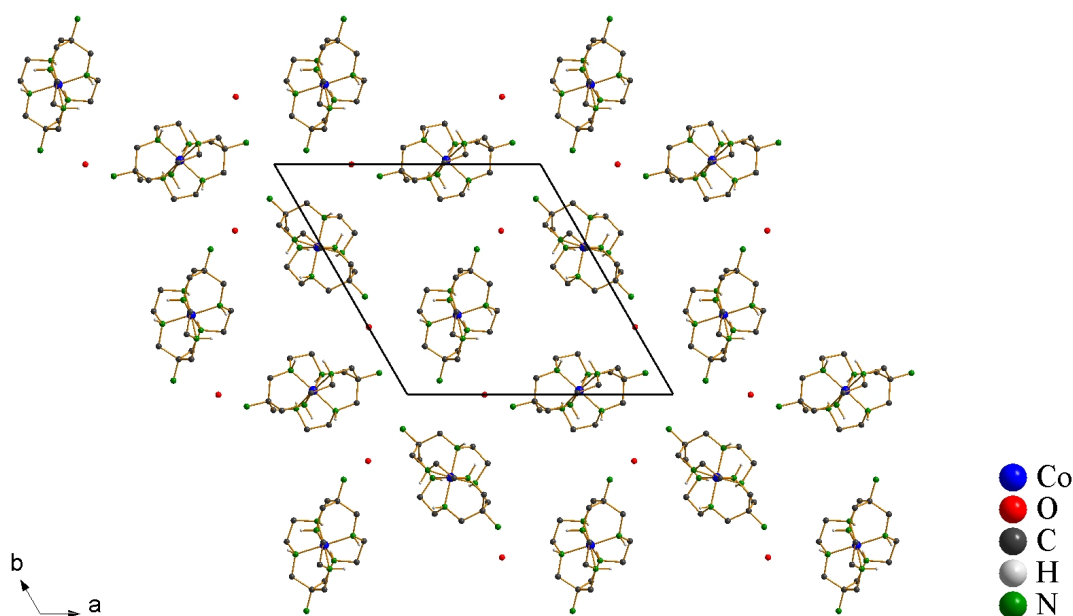


Abbildung 4.115 Die Kristallstruktur des UH-12: Blick auf die Schicht aus  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kationen und Kristallwassermolekülen.

ausgemacht, die den Kristallwassermolekülen OW1 bis OW6 zugeordnet werden konnten. Das Wassermolekül des Sauerstoffatoms OW6, das auf der dreizähligen Drehachse liegt, tritt nicht mit den anderen Kristallwassermolekülen in Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen werden nur zum Gerüstsauerstoffatom O2 ausgebildet. Eine eingehendere Betrachtung erfolgt weiter unten. Die Moleküle OW1 bis OW5 wechselwirken dagegen untereinander und bilden eine Schichtstruktur aus. Dabei liegt die in Abbildung 4.116 (S. 216) dargestellte Einheit isoliert vor, es konnte keine weitergehende Verknüpfung zu anderen Kristallwassermolekülen nachgewiesen werden. Allerdings liegen zwischen diesen Einheiten Bereiche hoher Restelektronendichten, die auf die Existenz von Sauerstoffatomen hinweisen und im Folgenden beschrieben werden. Eine Verbindung der in Abbildung 4.116 gezeigten Wasser-Cluster zur Aluminiumphosphatschicht erfolgt lediglich über das Molekül OW1 (Abbildung 4.117, S. 216). Die hohen thermischen Auslenkungsparameter der Kristallwassermoleküle von  $0.10 \text{ \AA}^2$  bis  $0.31 \text{ \AA}^2$  deuten darauf hin, dass ihre Positionen nur partiell besetzt sind. Die relativ hohe Restelektronendichte, die nach der Strukturverfeinerung in diesem Bereich beobachtet wurde, kann als weiterer Beweis angeführt werden, dass hier eine fehlgeordnete Wasserschicht vorliegt. Die Abstände zwischen den Atompositionen der Kristallwassermoleküle liegen zwischen

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

2.631 Å und 3.198 Å und damit in einem Bereich, der für O...O-Abstände zwischen Kristallwassermolekülen üblich ist.

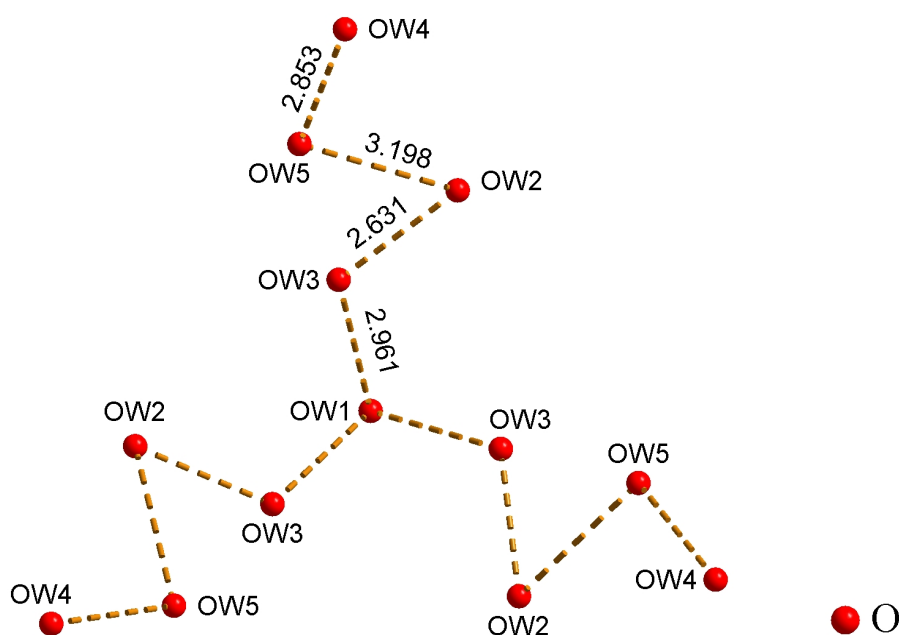


Abbildung 4.116 Die Kristallstruktur des UH-12. Verknüpfung der Kristallwassermoleküle. Blick entlang der c-Achse. Abstände in Å angegeben.

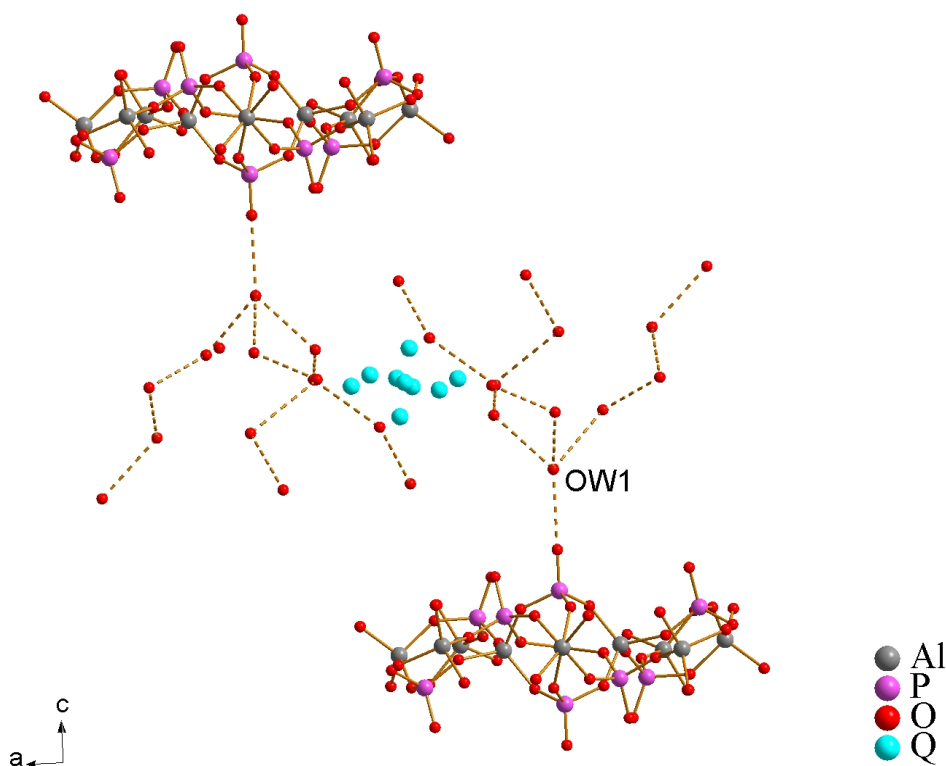


Abbildung 4.117 Die Kristallstruktur des UH-12. Anordnung der Kristallwassereinheiten zwischen den Aluminiumphosphatschichten. Zwischen ihnen liegt ein Bereich mit hoher Restelektronendichte. Die Maxima dieser Restelektronendichte besitzen hier die Bezeichnung Q.



Der Bereich zwischen den Wasser-Clustern besitzt eine hohe Restelektronendichte. Generell werden in dieser Arbeit alle Maxima der Restelektronendichte, die im Verlauf der Strukturanalyse keinen bestimmten Atomsorten zugeordnet werden konnten, mit dem Kürzel aus Q und einer Zahl beschrieben. Im UH-12 können zwischen den Wasser-Clustern vor allem vier Maxima der Restelektronendichte mit Werten von 5.88, 1.89, 1.26 und 1.17 e/Å<sup>3</sup> nachgewiesen werden (Abbildung 4.118). Die Maxima werden in diesem Kapitel als Q1, Q3, Q5 und Q7 bezeichnet. Das Maximum Q7 besitzt in einer Entfernung von 2.559 Å bzw. 2.715 Å die Kristallwassermoleküle OW2 und OW3 als nächste Nachbarn. Die Abstände sprechen dafür, dass es sich bei Q7 ebenfalls um ein Sauerstoffatom handelt. Wie aus Abbildung 4.118 hervorgeht, liegt der Bereich der hohen Restelektronendichte zwischen zwei Komplexkationen zweier benachbarter Komplexschichten, wobei die Position Q3 in einem Abstand von 1.893 Å bzw. 1.903 Å zu den Wasserstoffatomen der sekundären Aminogruppen der Atome N4 und N5 liegt und auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Damit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Position des Q3 mit einem Sauerstoffatom besetzt sein könnte. Auch der Abstand des Kristallwassermoleküls OW5 zur Position des Q5 deutet mit 2.537 Å darauf hin, dass Q5 einem Sauerstoffatom entspricht. Somit scheint der Bereich zwischen den beiden Komplexkationen entweder mit stark fehlgeordnetem Kristallwasser

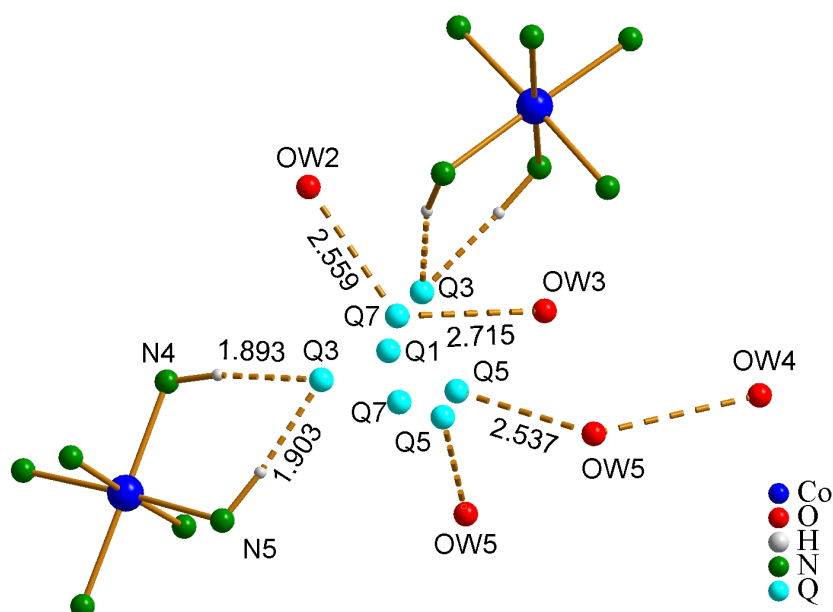


Abbildung 4.118 Die Kristallstruktur des UH-12. Bereich der hohen Restelektronendichte zwischen den Komplexkationen. Abstände in Å angegeben.

besetzt zu sein, oder es liegt eine fehlgeordnete Phosphatgruppe vor. Dabei würde die Position des Phosphoratoms jener des Q1 entsprechen. Die Restelektronendichte von  $5.88 \text{ e}/\text{\AA}^3$  würde dafür sprechen, dass das Phosphoratom und damit die gesamte Phosphatgruppe nur partiell besetzt sind. Diese Vermutung konnte mit den Mitteln der Röntgen-Einkristalldiffraktometrie bei der vorhandenen Kristallqualität allerdings nicht vollständig belegt werden.

Abschließend ist zur Beschreibung der Kristallwasserschicht zu sagen, dass die Positionen teilweise auch mit Fluoridanionen besetzt sein können, was mittels der Einkristallstrukturanalyse allerdings ebenfalls nicht bewiesen werden kann. Lediglich die Positionen von OW1 und OW6 sollten eindeutig zu Kristallwassermolekülen gehören, die über ihre Wasserstoffatome als Protonendonoren für die Gerüstsauerstoffatome O2 und O12 fungieren. Das UH-12 besitzt mit dem großen Bereich der Lösungsmittelschicht eine ungewöhnliche Struktur. Aus der Literatur sind allerdings Verbindungen bekannt, die sich ebenfalls durch ausgedehnte Wasserschichten auszeichnen.<sup>[126, 127]</sup> So weist z. B. das  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Sr} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  eine Schichtstruktur auf, in der die Strontiumkationen über Imidazoliumkationen verknüpft sind.<sup>[126]</sup> Zwischen den Schichten sind Kristallwassermoleküle in einem Bereich eingelagert, der ungefähr  $4.5 \text{ \AA}$  dick ist. Im Vergleich dazu beträgt der freie Abstand zwischen den Aluminiumphosphatschichten im UH-12 ca.  $5.4 \text{ \AA}$ .

Im anorganischen Gerüst liegen keine Hydroxygruppen vor. Wie in Abbildung 4.119 deutlich wird, liegen alle Abstände der Phosphoratome zu

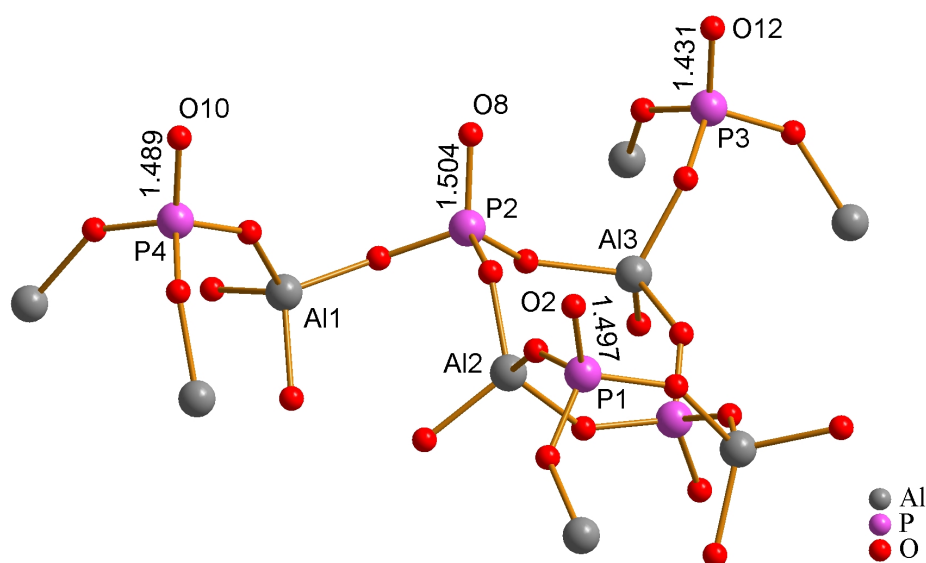


Abbildung 4.119 Die Kristallstruktur des UH-12. Darstellung der Abstände der Phosphoratome zu den terminalen Sauerstoffatomen. Abstände in  $\text{\AA}$  angegeben.



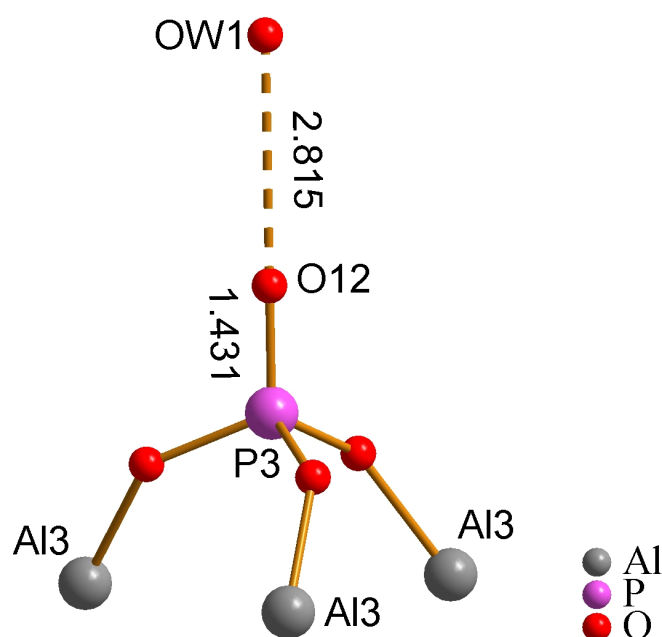


Abbildung 4.120 Die Kristallstruktur des UH-12. Umgebung des terminalen Sauerstoffatoms O12. Abstände in Å angegeben.

terminalen Sauerstoffatomen unter  $1.50 \text{ Å}$  und weisen somit auf  $\text{O}_3\text{PO}^-$ -Gruppen hin. Die Bindung zwischen den Atomen P3 und O12 ist mit lediglich  $1.431 \text{ Å}$  sehr kurz (Abbildung 4.120). Die Standardabweichung des P–O-Abstands von  $0.016 \text{ Å}$  und der thermische Auslenkungsparameter des O12 von ca.  $0.5 \text{ Å}^2$  sind allerdings schon sehr hoch, so dass die Positionen mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Hier muss die große Elementarzelle berücksichtigt werden, die eine hinreichende Strukturlösung erschwert, da das Verhältnis aus Signalen mit  $I > 4\sigma$  zur Anzahl der verfeinerten Parameter nicht sehr hoch ist. Daher muss der kurze Abstand zwischen P3 und O12 mit gewissem Vorbehalt behandelt werden. In einem Abstand von  $2.815 \text{ Å}$  befindet sich mit dem Kristallwassermolekül OW1 ein Protonendonator. Das Sauerstoffatom O2 ist mit dem Kristallwassermolekül OW6 über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, wobei der Abstand mit  $3.031 \text{ Å}$  relativ lang erscheint (Abbildung 4.121, S. 220). Da das Molekül OW6 auf der dreizähligen Drehachse liegt und von drei äquivalenten Atomen des O2 umgeben wird, ist eine stärkere Annäherung an eines der Atome nicht möglich. Insgesamt zeigen die unter  $1.50 \text{ Å}$  liegenden P–O-Abstände allerdings, dass die terminalen Sauerstoffatome des Wirtgerüsts starke Protonenakzeptoren für die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle und vor allem der Aminogruppen der Cobaltkomplexe sind.

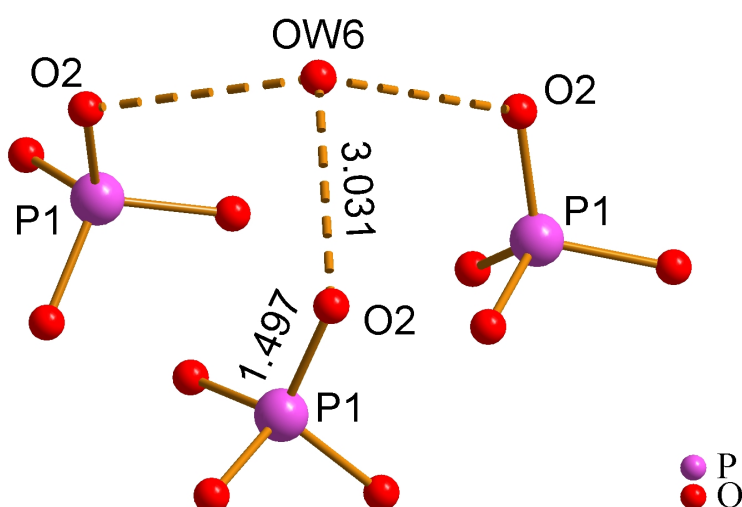


Abbildung 4.121 Die Kristallstruktur des UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kristallwassermolekül OW6 und dem Atom O2. Abstände in Å angegeben.

Die sekundären Aminogruppen der Stickstoffatome N1 und N6 haben dabei O8 als Akzeptoratom (Abbildung 4.122). Die N–H...O-Abstände betragen 2.100 Å und 2.043 Å. Das Sauerstoffatom O2 geht Wasserstoffbrückenbindungen mit Längen von 1.859 Å und 2.059 Å zu den Aminogruppen der Atome N2 und N3 ein (Abbildung 4.123). Die verbliebenen

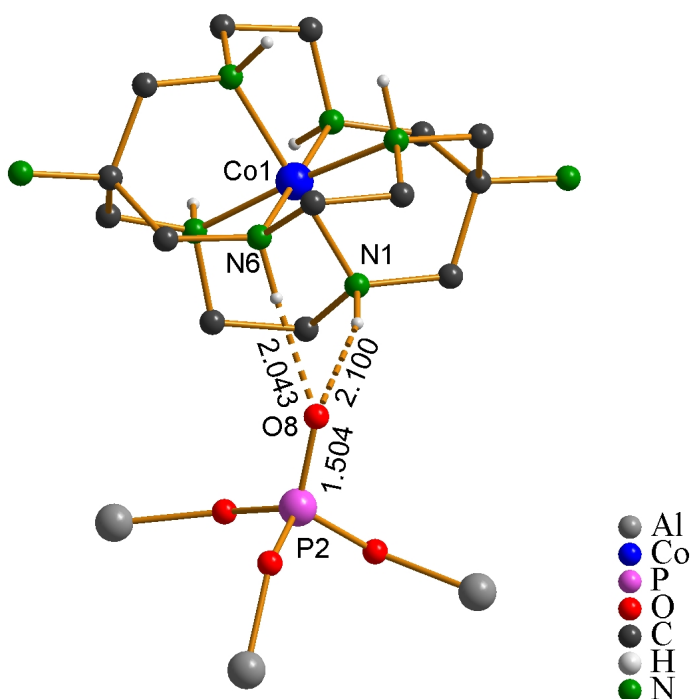


Abbildung 4.122 Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Atom O8 und den Aminogruppen des N1 und N6. Abstände in Å angegeben.

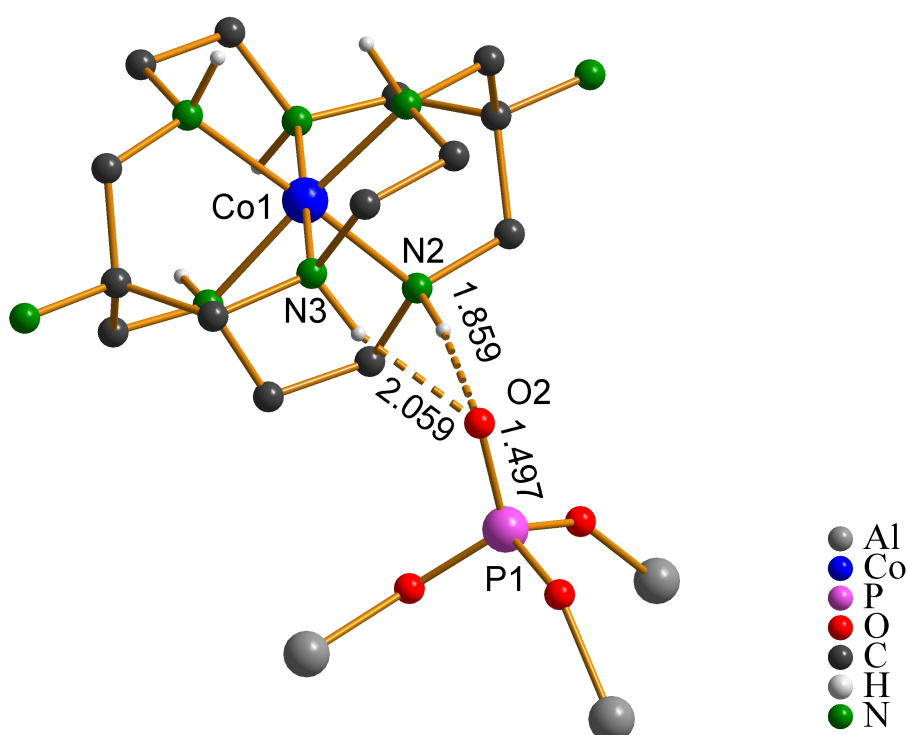


Abbildung 4.123 Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Atom O2 und den Aminogruppen des N2 und N3. Abstände in Å angegeben.

zwei sekundären Aminogruppen der Atome N4 und N5 haben Protonenakzeptoren, die sich zwischen den beiden Komplexschichten befinden. Hierbei handelt es sich wohl, wie oben beschrieben, um Kristallwassermoleküle oder Sauerstoffatome eines fehlgeordneten Phosphattetraeders, für die allerdings die Strukturanalyse kein eindeutiges Ergebnis erbracht hat (Abbildung 4.118). Die primäre Aminogruppe des Atoms N7 besitzt zum einen das Kristallwassermolekül OW4 als Protonenakzeptor, andererseits wird von der Aminogruppe eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu den Atomen O6 und O8 eingegangen (Abbildung 4.124, S. 222). Der N...O-Abstand zum terminalen Sauerstoffatom O8 liegt bei 3.108 Å, jener zum Atom O6 bei 3.253 Å. Ein weiterer Akzeptor, der mit einem dritten Proton der Aminogruppe wechselwirken könnte, wurde nicht nachgewiesen, was dafür spricht, dass diese primäre Aminogruppe nicht protoniert ist.

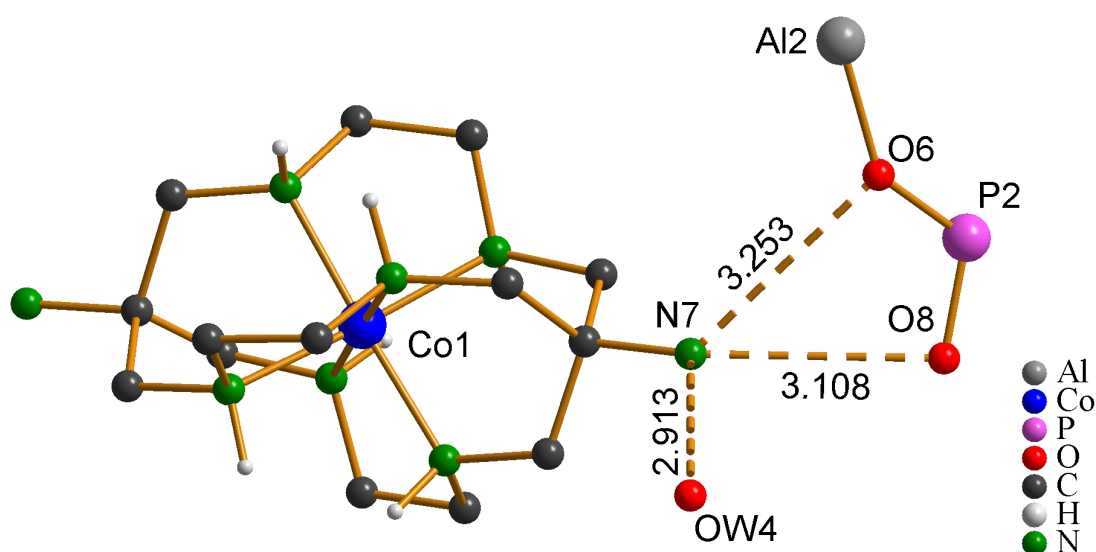


Abbildung 4.124 Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppe des N7. Abstände in Å angegeben.

Ein vergleichbarer Fall liegt bei der primären Aminogruppe des Atoms N8 vor (Abbildung 4.125). Auch hier wirkt das Kristallwassermolekül OW4 als Protonenakzeptor, somit resultiert eine Verknüpfung zweier Komplexe über dieses Molekül. Eine zweite Wasserstoffbrückenbindung wird zum Gerüstsauerstoffatom O10 ausgebildet. Ein weiterer Protonenakzeptor wurde auch hier nicht gefunden, so dass beide primären Aminogruppen als nicht protoniert erscheinen und der Cobaltkomplex als  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kation vorliegt.

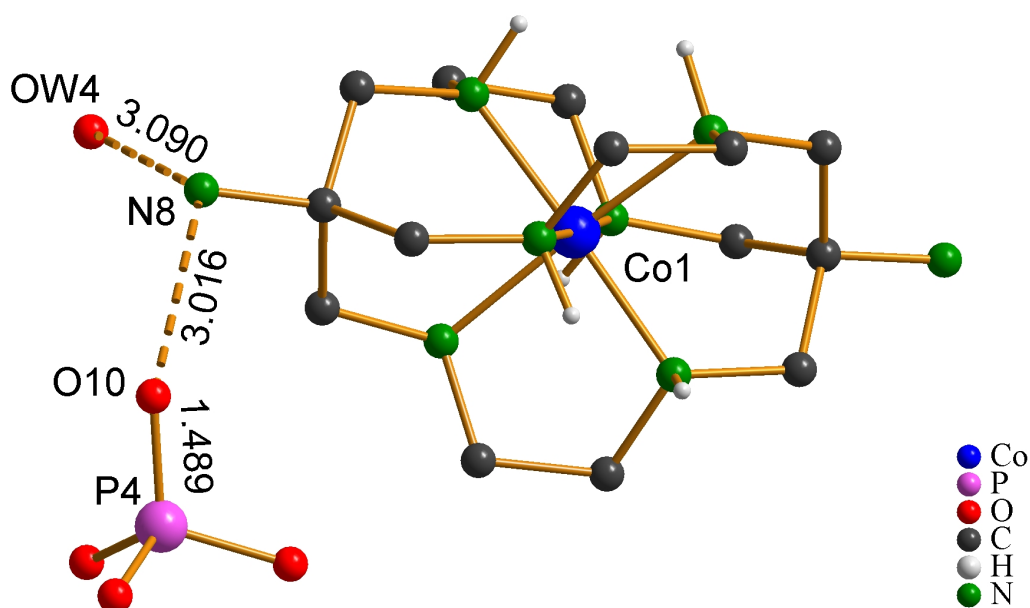


Abbildung 4.125 Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppe des N8. Abstände in Å angegeben.

Durch die Wirt-Gast-Wechselwirkungen wird die Geometrie des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexes im Vergleich zum Komplexchlorid nicht merklich verändert. Dies zeigt sich anhand der Torsionswinkel, die im UH-12 um  $55.5^\circ$  und im Komplexsalz zwischen  $54.4^\circ$  und  $54.7^\circ$  liegen. Damit verhält sich der Komplex ähnlich wie auch in den anderen in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphaten, mit Ausnahme des UH-13, wo er in den Hohlräumen einer Raumnetzstruktur eingelagert ist und sich seiner Umgebung stärker anpassen muss (vgl. Kapitel 4.7.1). Im UH-12 ist das SDA dagegen nur über vier der sechs sekundären Aminogruppen an das Wirtgerüst fixiert, während zwei Aminogruppen Wechselwirkungen zu dem oben beschriebenen fehlgeordneten Bereich zwischen zwei Äquivalenten des Komplexes eingehen. Dies erlaubt dem Ligandengerüst eine gewisse Flexibilität, um die energetisch günstigste Komplexgeometrie zu erreichen. Obwohl die dreizählige Drehachse nicht vom  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex auf die Wirtstruktur übertragen wurde, kann dennoch ein gewisser Einfluss der Komplexgestalt auf die Gerüststruktur ausgemacht werden. Dies betrifft die Lage des Komplexes über den Zehnerringen der Alumophosphatschicht. Wie eine Betrachtung von Abbildung 4.126 (S. 224) zeigt, ragt eine C–C-Hantel leicht in den Hohlraum hinein, so dass ein weiteres Kristallwachstum hier unterdrückt wird. Durch die Wechselwirkungen von insgesamt vier sekundären und den beiden primären Aminogruppen des Komplexes zu vier Phosphattetraedern wird außerdem die Struktur der näheren Umgebung des Komplexes zusätzlich mit beeinflusst, indem die Tetraeder fixiert um den Komplex angeordnet sind.

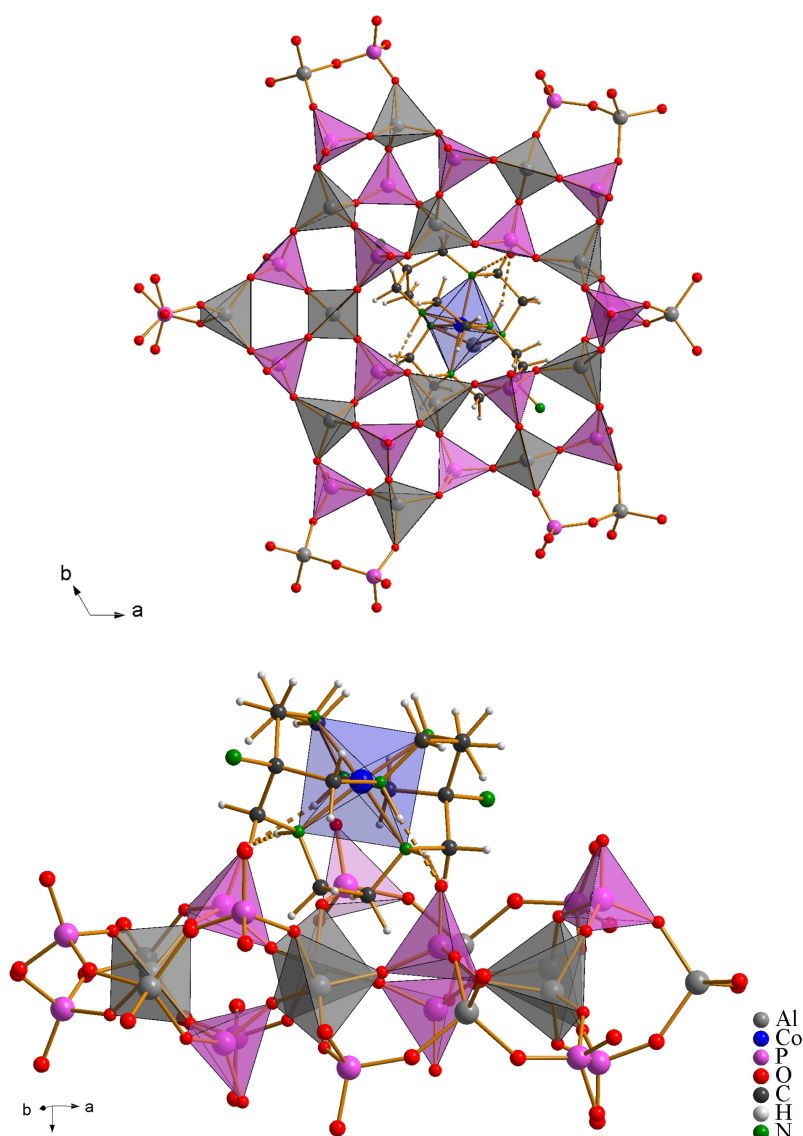


Abbildung 4.126 Kristallstruktur des UH-12. Die Lage des SDAs über einem Zehnering der Alumophosphatschicht (oben) und die Position der C–C-Hantel des Komplexes (unten).

Die negative Gerüstladung der Aluminiumphosphatschicht und negative Ladungen von möglicherweise in der Kristallwasserschicht vorhandenen Anionen müssen durch das SDA ausgeglichen werden. Die Summenformel des Wirtgerüsts lautet  $(\text{Al}_2(\text{PO}_4)_{2.67})^{-2}$ , so dass sich hier eine Gesamtladung von  $-2$  ergibt. Unter der Annahme, dass der Cobaltkomplex als unprotoniertes  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kation vorliegt, bedeutet dies eine resultierende Ladung von  $+1$ . Daher müssen die Positionen der Kristallwassermoleküle teilweise mit Anionen besetzt sein. Dabei kann es sich unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung eigentlich nur um Fluoridanionen handeln oder um das oben erwähnte Phosphatanion, das sich zwischen den

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Komplexschichten befindet; dessen Position wäre dann nur partiell besetzt und es läge möglicherweise teilweise protoniert vor. Um die genaue Zusammensetzung des UH-12 zu bestimmen, wäre hier eine andere analytische Untersuchung nötig, für die allerdings das Produkt in ausreichender Menge und Reinheit benötigt würde. Bei ausreichender Ausbeute und Reinheit könnten analytische Messmethoden wie z.B. die  $^{31}\text{P}$ - oder  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie Aufschluss darüber geben, ob die genannten Elemente in den Schichten zwischen den Komplexkationen vorhanden sind.

Obwohl die Strukturanalyse des UH-12 einige Probleme bereitet, kann dennoch mit der Bond-valence-Rechnung überprüft werden, inwiefern die Bindungsabstände und damit die Atompositionen korrekt bestimmt wurden. Die Beiträge, die sich durch Bindungen innerhalb der Aluminiumphosphat-schicht ergeben, sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst.

Tabelle 4.23 Bond-valence-Beiträge für die Bindungen zwischen O und P sowie Al im UH-12.

	Al1	Al2	Al3	P1	P2	P3	P4	$\Sigma$
O1		2·0.82		1.23				2.05
O2				1.38				1.38
O3	0.76			1.21				1.97
O4	0.76			1.27				2.03
O5	0.79				1.21			2.00
O6		2·0.77			1.24			2.01
O7			2·0.74		1.27			2.01
O8					1.36			1.36
O9	0.77						3·1.24	2.01
O10							1.42	1.42
O11			2·0.78			3·1.21		1.99
O12						1.65		1.65
$\Sigma$	3.08	3.18	3.04	5.09	5.08	5.28	5.14	

Für die Aluminium- und Phosphoratome ergeben sich Werte, die mit einer geringen Abweichung um die theoretisch zu erwartenden Werte von 3 bzw. 5 liegen. Dies gilt auch für das Atom P3, das den sehr kurzen Abstand zum Atom O12 aufweist und erwartungsgemäß den höchsten Wert annimmt. Für die terminalen Sauerstoffatome müssen zusätzliche Wechselwirkungen mit

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Protonendonoren berücksichtigt werden. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen werden zwischen den Gerüstatomen O2 und O12 zu den Kristallwassermolekülen OW6 und OW1 ausgebildet. Die Bond-valence-Beiträge, die sich hierbei für die Protonenakzeptoren ergeben, sind in Tabelle 4.24 aufgeführt. Für das Atom O12 weicht der Wert von 1.83 nicht stark von dem zu erwartenden Wert 2 ab. Dies liegt vor allem an dem sehr hohen Bond-valence-Wert von 1.65, den die P–O-Bindung beiträgt, die, wie erwähnt, ungewöhnlich kurz ist. Insofern muss das Atom O12 auch hier mit Vorbehalt betrachtet werden.

Tabelle 4.24 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{O}$ -Bindungen im UH-12.

	Übertrag aus Tab. 4.23	OW1	OW6	$\Sigma$
O2	1.38		0.14	1.52
O12	1.65	0.18		1.83

Für die Sauerstoffatome O2, O8 und O10 sind die Beiträge, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminogruppen des SDAs resultieren, in Tabelle 4.25 dargestellt. Die Stickstoffatome sind in der Tabelle generell als N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub> und N<sub>3</sub> bezeichnet. Hier liegt der berechnete Wert des Atoms O8 noch relativ weit vom zu erwartenden Wert 2. Somit ergeben sich – mit gewissem Vorbehalt bei den Atomen O8 und O12 – Bond-valence-Werte, die nahe dem theoretisch zu erwartenden liegen.

Tabelle 4.25 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-12.

	Übertrag aus Tab. 4.23 und 4.24	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	$\Sigma$
O2	1.52	0.24	0.14		1.90
O8	1.36	0.09	0.14	0.14	1.73
O10	1.42	0.12	0.12	0.12	1.78

Das Alumophosphat UH-12 weist strukturelle Eigenschaften auf, die einen Vergleich mit den anderen in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphaten ermöglichen, wobei hier vor allem das Zincophosphat UH-6 und das Zincoalumophosphat UH-9 hervorgehoben werden sollen. Diese strukturellen Ähnlichkeiten sowie das Ausmaß der Wirt-Gast-Wechselwirkungen werden in Kapitel 5 detailliert diskutiert.



Prinzipiell wären weitere Untersuchungen am Alumophosphat UH-12 sehr interessant. Dafür wäre allerdings eine kontrollierte Synthese mit geeigneten Ausbeuten wichtig. Von besonderem Interesse wäre zunächst eine Untersuchung der De-/Rehydratisierbarkeit. Unter Umständen kann das Kristallwasser aus den Schichten zwischen den Komplexkationen entfernt werden und auch wieder reversibel hinein diffundieren. Durch diesen Prozess würde sich der Schichtabstand im UH-12 gezielt verkleinern und vergrößern lassen. Darüber hinaus bietet sich eine Modifizierung der Struktur an, indem z. B. die UH-12-Kristalle nachträglich mit zusätzlichen Phosphat- oder Aluminiumquellen versetzt in einem solchen Synthesegel auf Temperaturen erhitzt werden, die auch bei der UH-12-Synthese vorgeherrscht haben. Sofern die Precursoren in die Schichtzwischenräume diffundieren können, besteht die Möglichkeit, dass so über die terminalen Sauerstoffatome des Wirtgerüsts der Vernetzungsgrad zwischen den bereits vorliegenden Aluminiumphosphatschichten erhöht wird. Dies könnte letztlich zur Bildung einer dreidimensional verknüpften Wirtstruktur führen. Auch eine nachträgliche Entfernung der Komplexkationen aus dem Alumophosphat durch eine Cyanidlösung bei moderaten Bedingungen wäre denkbar. Hierfür bietet sich die in Kapitel 3.3.4 beschriebene Vorschrift zur Isolierung des freien Diamino-*Sarcophagin*-Liganden an, die aufgrund der Instabilität des UH-12 gegenüber starken Basen modifiziert werden müsste. Hier könnte u.U. ebenfalls eine Kondensation der Aluminiumphosphatschichten eintreten, so dass auf diesem Wege die gezielte Darstellung einer chiralen Alumophosphat-Phase aus bekannten Precursorschichten möglich wäre.

### 4.6.2 Röntgen-Pulverdiffraktogramm

Von dem Alumophosphat UH-12 konnten in einem Ansatz wenige Einkristalle isoliert werden, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Neben diesen Kristallen wurde eine große Menge an einem pulverförmigen Produkt erhalten. Um die Zusammensetzung des Pulvers zu bestimmen, wurde aus den Einkristallstrukturdaten ein Pulverdiffraktogramm berechnet, das in Abbildung 4.127 (S. 228) dargestellt ist. Zur Bestimmung der Reinheit des Produkts wurde von der Probe ein Pulverdiffraktogramm gemessen, die Messung erfolgte in Reflexion in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie. Ein Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm zeigt, dass das Produkt zu einem großen Anteil

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

aus dem Alumophosphat UH-12 besteht. Dagegen konnten nur geringe Anteile eines nicht zu identifizierenden kristallinen Nebenprodukts ausgemacht werden, dessen Reflexe in Abbildung 4.127 durch Pfeile hervorgehoben sind. Allerdings wies die inhomogene gelblich-weiße Färbung des Rohprodukts darauf hin, dass zumindest ein gewisser Anteil des Produkts aus einer amorphen Aluminiumphosphatphase besteht, so dass auf weitere Untersuchungen durch Thermogravimetrie, Infrarot- und UV-vis-Spektroskopie verzichtet wurde.

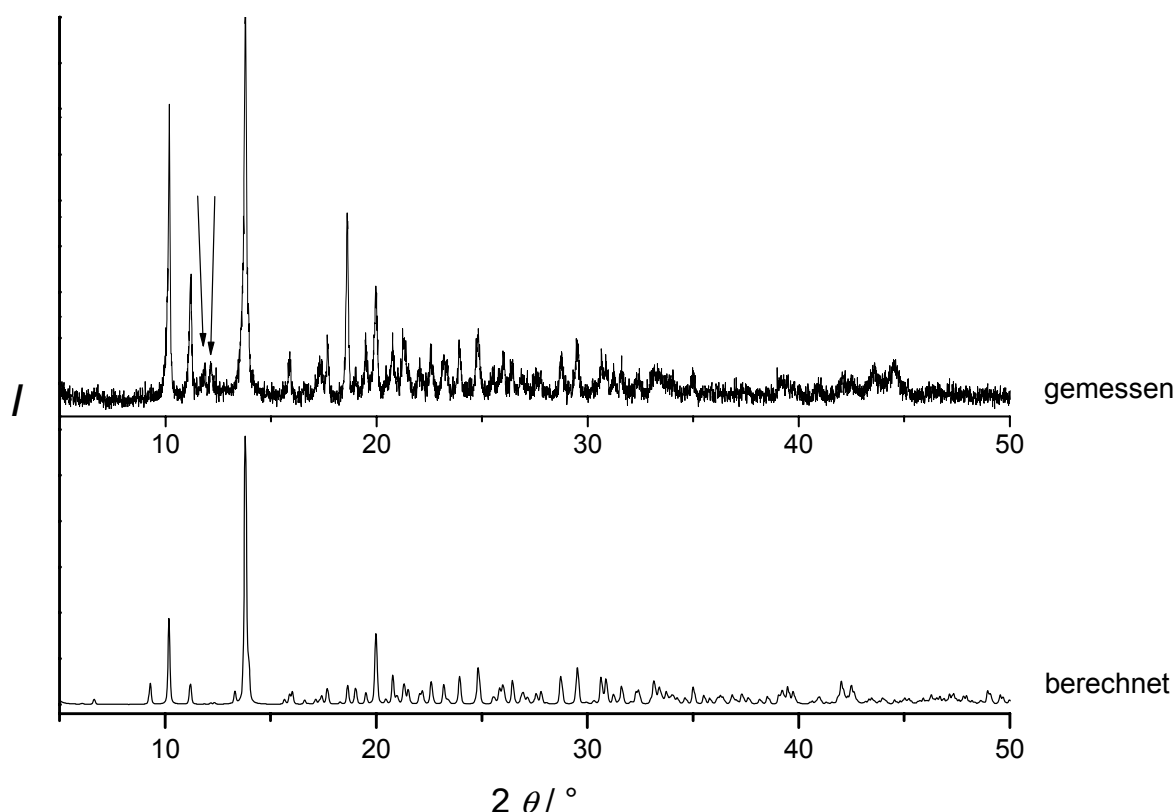


Abbildung 4.127 Pulverdiffraktogramm des UH-12. Oben: gemessen (Reflexe des unbekannten Nebenprodukts sind durch Pfeile hervorgehoben), unten: aus Einkristalldaten berechnet.

## 4.7 Das Aluminiumzincophosphat UH-13: [[Co(diAMH<sub>0.75</sub>)sar]] [Al<sub>0.5</sub>Zn<sub>3</sub>P<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub>]

### 4.7.1 Kristallstruktur des UH-13

Das Aluminiumzincophosphat UH-13 wurde bei einem Ansatz zur Reproduktion des Zincoalumophosphats UH-9 erhalten. Die Bildung des UH-13 ist stark von geringen Variationen der Reaktionsführung bzw. der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs abhängig, da Versuche zur Wiederholung der Darstellung bisher lediglich ein einziges Mal Erfolg hatten.

Das Produkt fällt in Form von tiefroten hexagonalen Plättchen an, die in interessanter Weise miteinander verbunden sind. Wie in Abbildung 4.128 gezeigt wird, arrangieren sie sich in Form einer Halbkugel, die allerdings nicht voll ausgefüllt ist. Die Größe der Kristalle nimmt außerdem nach außen hin immer weiter zu.

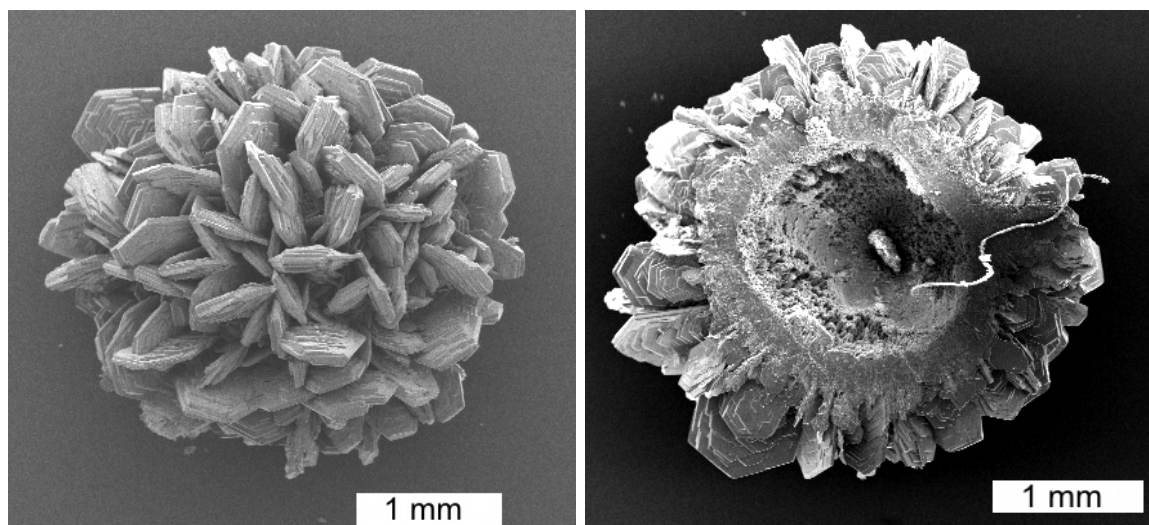


Abbildung 4.128 REM-Aufnahme verwachsener UH-13-Kristalle. Links die äußere Gestalt der Halbkugel, rechts ein Blick in das Innere der Halbkugel.

Die Strukturlösung mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie bereitete einige Schwierigkeiten. Zwar konnte die Kristallstruktur gut gelöst werden, was sich in einem relativ niedrigen R-Wert von 8.8 % ausdrückte. Allerdings war der R<sub>int</sub>-Wert mit 56.2 % sehr hoch. Dieses Problem konnte bislang nicht zufrieden stellend gelöst werden; es könnte sich hierbei um ein Zwillingsproblem handeln. In diesem Falle müsste auch davon ausgegangen werden, dass die Strukturlösung eine zu hohe Symmetrie der Verbindung vorgegeben hat. Eine Lösung in einer niedriger symmetrischen Raumgruppe kann u. U. mit dem vorhandenen Datensatz nicht durchgeführt werden, da das Verhältnis

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

aus Reflexen mit  $I > 4\sigma$  zu den Parametern nur ungefähr 7.4 betrug. Da bei einer weiteren Symmetrierniedrigung noch weitere zu verfeinernde Parameter hinzukämen, würde sich dieser Wert deutlich verkleinern und eine Strukturlösung verhindern. Da sich aber die Struktur in der angenommenen Raumgruppe zufrieden stellend lösen ließ und auch die thermischen Parameter vernünftige Werte annahmen, erfolgt die Beschreibung der Struktur hier unter der Annahme der trigonalen Raumgruppe und unter dem Vorbehalt, dass die Bindungslängen und -winkel möglicherweise geringe Abweichungen von der realen Struktur aufweisen. Die Strukturlösung wurde für die Raumgruppe  $R\bar{3}$  durchgeführt. Die Gitterkonstanten betragen dabei  $a = 13.563 \text{ \AA}$  und  $c = 32.490 \text{ \AA}$ . Die berechnete Dichte liegt bei  $2.176 \text{ g/cm}^3$ . Die Wasserstoffatome wurden an die benachbarten Kohlenstoff- und Stickstoffatome herangerechnet und mit diesen zusammen isotrop verfeinert, während für alle übrigen Atome der Elementarzelle eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt werden konnte.

Die Struktur des UH-13 weist eine enge Verwandtschaft zum Zinkzinco-phosphat UH-11 auf, wie die Darstellung der Kristallstruktur in Abbildung 4.129 zeigt. Die Kristallstruktur des UH-11 ist zum Vergleich in

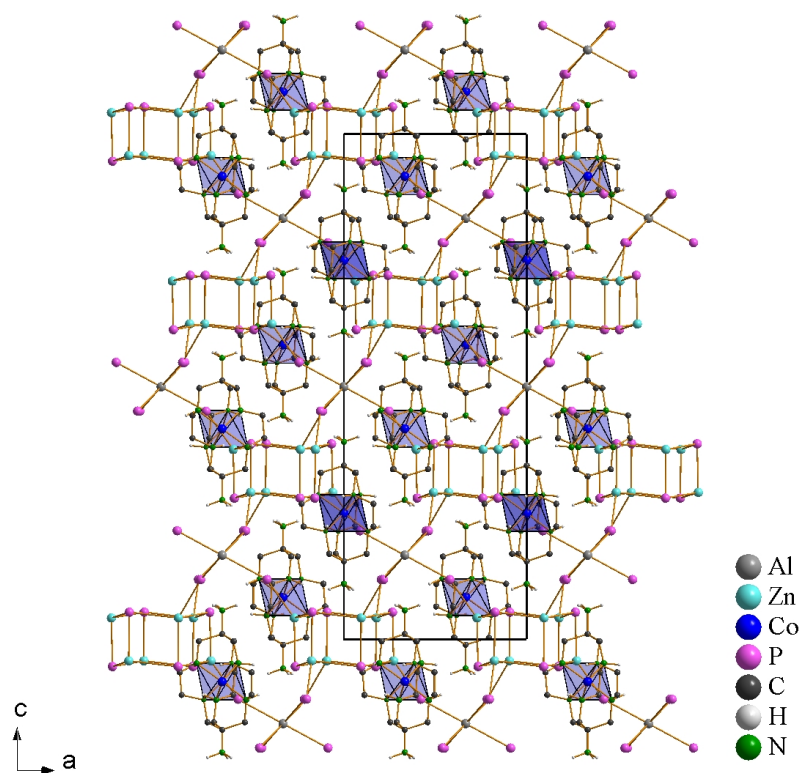


Abbildung 4.129 Die Kristallstruktur des UH-13. Die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

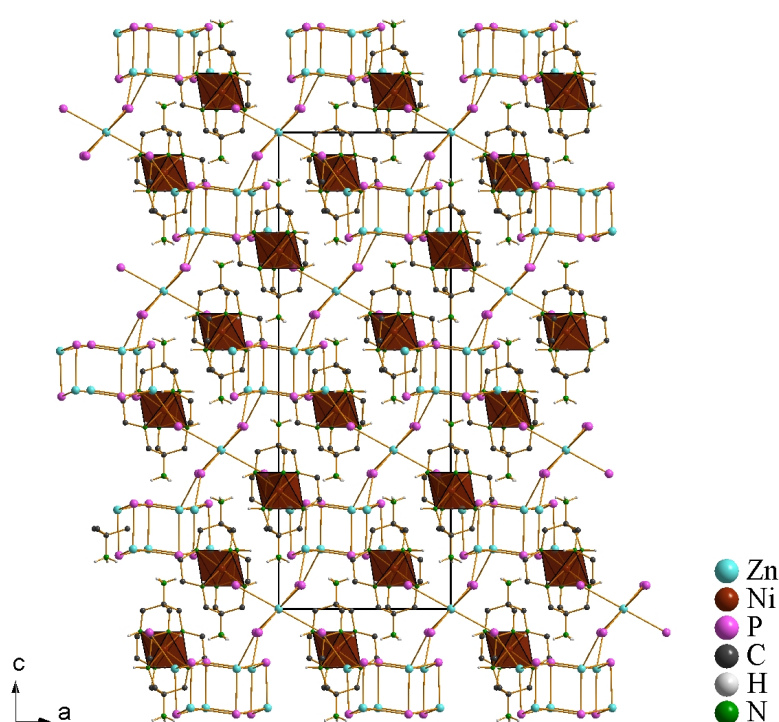


Abbildung 4.130 Die Kristallstruktur des UH-11. Die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

Abbildung 4.130 abgebildet. Genau wie im UH-11 liegt ein dreidimensional verknüpftes Wirtgerüst vor, das große Hohlräume besitzt, in denen die SDA-Kationen eingelagert sind. Wie die Darstellung der asymmetrischen Baueinheit in Abbildung 4.131 und eine weiter unten beschriebene Diskussion

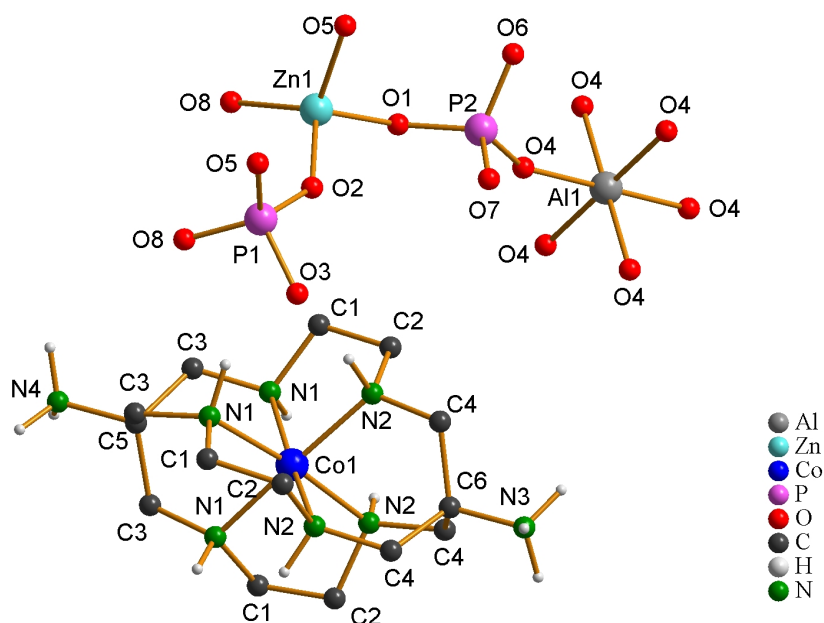


Abbildung 4.131 Die Kristallstruktur des UH-13. Darstellung der asymmetrischen Baueinheit. Der Komplex ist hier in der  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation abgebildet. Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.

der Bindungslängen zeigen, findet eine gezielte Platzierung der Aluminium- und Zinkatome statt. Während das Zinkatom tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert ist, besitzt das Aluminiumatom eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung. Wie in Kapitel 4.7.5 gezeigt wird, kann eine partielle Substitution der Aluminium- oder Zinkatome durch Cobaltatome nicht völlig ausgeschlossen werden, auch wenn im Falle des Aluminiums die Bindungslängen des  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeders nicht dafür sprechen. Eine Substitution der Zinkatome durch Cobaltatome kann dagegen mit Hilfe der Strukturanalyse nicht überprüft werden, da die Bindungslängen zu Sauerstoffatomen in der gleichen Größenordnung liegen. Außerdem liegen in der asymmetrischen Baueinheit noch zwei isolierte Phosphatgruppen vor. Diese zeigen nahezu ideale tetraedrische Gestalt. Die P–O-Bindungen bewegen sich zwischen 1.503 Å und 1.575 Å, die O–P–O-Bindungswinkel nehmen Werte von 105.9° bis 113.0° bei einem Durchschnittswert von 109.5° an (Standardabweichung 2.0°). Der Tetraeder der  $[\text{ZnO}_4]$ -Gruppe liegt leicht verzerrt vor. Die Zn–O-Bindungslängen liegen zwischen 1.907 Å und 1.951 Å, was die ausschließliche Besetzung der Atomposition mit Zinkatomen unterstreicht. Die Bindungswinkel schwanken mit Werten von 101.4° bis 119.8° ziemlich stark um den Durchschnittswert von 109.5° (Standardabweichung 6.9°). Die Bindungswinkel in der  $[\text{AlO}_6]$ -Gruppe nehmen Werte von 88.6° und 91.4° an. Der Mittelwert beträgt 90° und die Standardabweichung 1.4°. Die Bindungslänge von Al1 und O4 weist mit 1.842 Å darauf hin, dass die Position des Al1 ausschließlich mit Aluminiumatomen besetzt ist. Der Cobaltkomplex liegt genauso wie in den anderen in dieser Arbeit dargestellten Metallophosphaten als  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Isomer in der  $1e_3$ -Konformation vor. Wie nach der Betrachtung der Anzahl der Protonen im Wirtgerüst sowie der Gerüstladung im Folgenden beschrieben wird, scheint der Komplex nicht zweifach protoniert zu sein, sondern als  $[\text{Co}(\text{diAMH}_{0.75})\text{sar}]^{+4.5}$ -Kation vorzuliegen, wobei die Komplexbezeichnung deutlich macht, dass beide primären Aminogruppen nur zu  $3/4$  protoniert sind.

Durch die Verknüpfung der Phosphattetraeder um P1 und der  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder um Zn1 wird eine käfigartige Baueinheit gebildet, die eine hexagonal-prismatische Topologie aufweist und als  $[4^66^2]$ -Käfig beschrieben werden kann (Abbildung 4.132 links). Eine Verknüpfung dieser Käfige erfolgt über die Phosphatgruppen des P2 und die  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder. Jeder dieser Oktaeder verknüpft somit insgesamt sechs  $[4^66^2]$ -Käfige (Abbildung 4.132

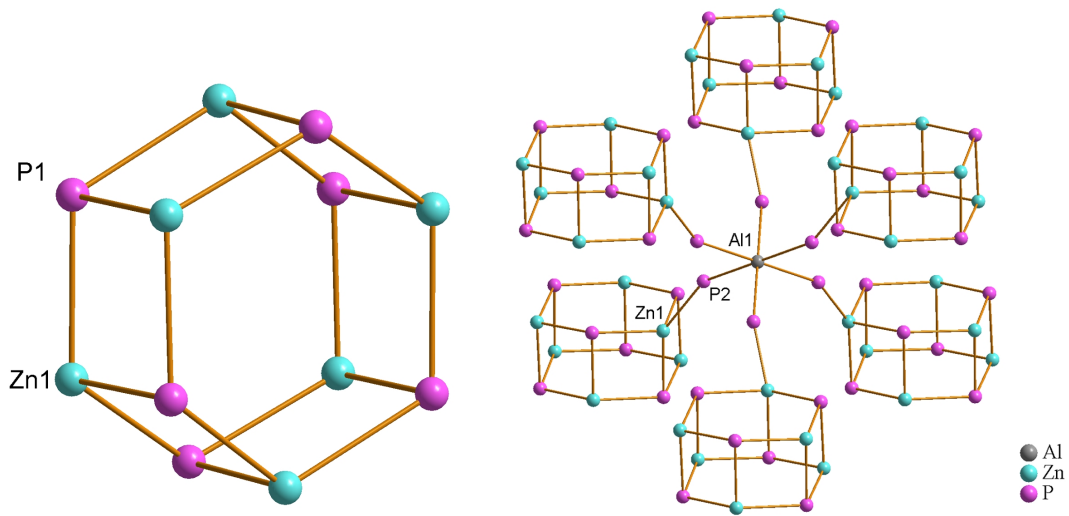


Abbildung 4.132 Die Kristallstruktur des UH-13. Der  $[4^6 6^2]$ -Käfig (links) und die Verknüpfung über  $[\text{AlO}_6]$ - und  $[\text{PO}_4]$ -Gruppen (rechts).

rechts). Die dabei entstehenden Hohlräume sind mit den Cobaltkomplexen besetzt. Genau wie im UH-11 liegen auch im UH-13 die SDA-Kationen auf der dreizähligen Drehachse des Metallophosphats und übertragen damit dieses Symmetrieelement auf die Wirtstruktur. Da das UH-13 wie bereits erwähnt die gleiche Gerüsttopologie wie das UH-11 aufweist, soll hier noch die ebenfalls vorliegende enge Verwandtschaft zum Chabazit<sup>[120]</sup> erwähnt werden. Beide Verbindungen besitzen  $[4^6 6^2]$ -Käfige als Baueinheiten. Im Chabazit erfolgt eine Verknüpfung der hexagonalen Prismen über einfache Sauerstoffbrücken, so dass sich kleinere Hohlräume ergeben als im UH-13 (Abbildung 4.133, S. 234).

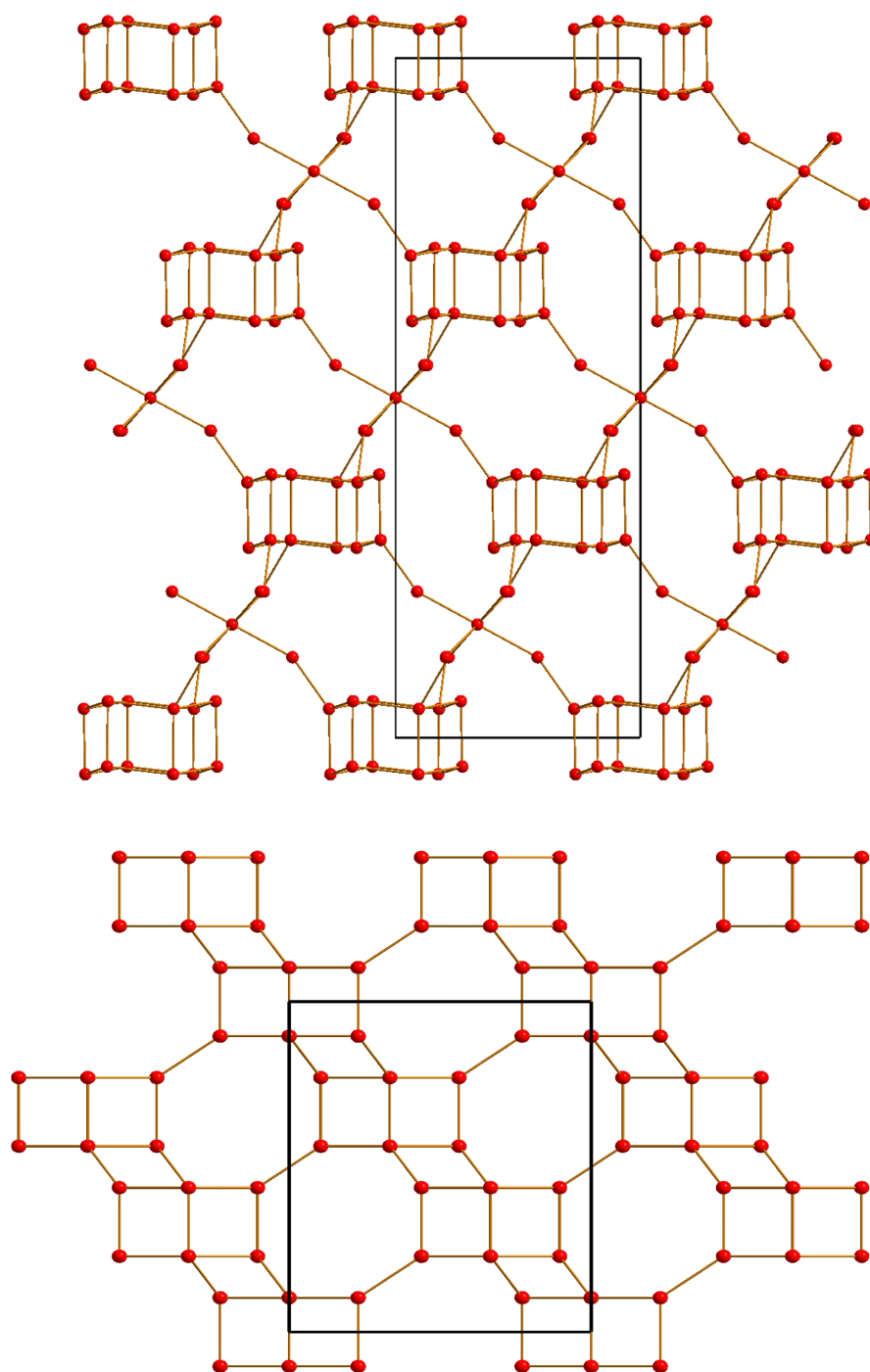


Abbildung 4.133 Topologien des UH-13 (oben) und Chabazit (unten).

In der Struktur vorliegende Wasserstoffatome wurden in der Einkristallstrukturanalyse nicht direkt aus der Differenz-Fouriersynthese bestimmt. Stattdessen wurde anhand der Betrachtung der P–O-Bindungslängen auf vorhandene Hydroxygruppen geschlossen. So weist die Bindung zwischen O3 und P1 mit einem Wert von 1.567 Å auf eine Protonierung hin, auch wenn die Länge hierfür etwas gering erscheint (Abbildung 4.134). Allerdings liegt mit



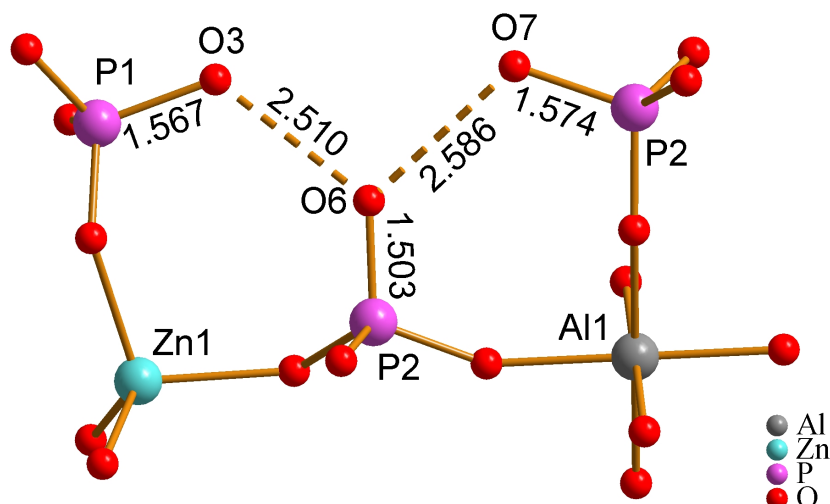


Abbildung 4.134 Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen im Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

dem Sauerstoffatom O6 ein Protonenakzeptor vor, was durch die Bindungslänge zwischen O6 und P2 von 1.503 Å unterstrichen wird. Der relativ geringe Abstand zwischen O3 und O6 von 2.510 Å ist ein weiterer Beweis für die Existenz einer Wasserstoffbrückenbindung. Das Sauerstoffatom O6 fungiert außerdem noch als weiterer Protonenakzeptor: Der Abstand zwischen O7 und P2 deutet mit 1.574 Å stark auf eine Protonierung hin. Der ebenfalls relativ kurze Abstand zwischen O7 und O6 von 2.586 Å ist auch hier ein Indiz für eine starke Wasserstoffbrückenbindung. Damit ergibt sich eine Gerüstzusammensetzung der Formel  $\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_3\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ , was einer Ladung von  $-4.5$  entspricht. Nimmt man an, dass der Cobaltkomplex zweifach protoniert ist und so eine Gesamtladung von  $+5$  aufweist, so wären geringe Abweichungen von der oben angegebenen Formel für die Gerüstzusammensetzung notwendig. Folgt man hingegen der angegebenen Formel, so müsste der Komplex nicht vollständig protoniert vorliegen und als  $[\text{Co}(\text{diAMH}_{0.75})\text{sar}]^{4.5+}$ -Kation formuliert werden. Die erste Annahme ist aber auszuschließen. Die kurzen O...O-Abstände sprechen für eine vollständige Protonierung der Hydroxygruppen des Gerüsts. Eine weitere Überlegung bestünde darin, dass die Aluminiumatome vollständig durch Zinkatome substituiert sein könnten. Die Abstände zwischen Al1 und O4 weisen mit einem Wert von 1.842 Å aber auf eine – zumindest weit überwiegende – Besetzung mit Aluminiumatomen hin. Daher ist es viel wahrscheinlicher, dass die Protonierung der beiden primären Aminogruppen des Cobaltkomplexes nicht vollständig ist, was letztlich zu der Bildung einer  $[\text{Co}(\text{diAMH}_{0.75})\text{sar}]^{4.5+}$ -Spezies führt.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Auch wenn der Cobaltkomplex nicht vollständig protoniert ist, weist er trotzdem zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen zum Gerüst auf. Diese werden dabei zu den gleichen Sauerstoffatomen ausgebildet, wie es im UH-11 der Fall ist. Die sekundären Aminogruppen von N1 und N2 stehen in Wechselwirkung mit der Phosphatgruppe des P1 (Abbildung 4.135). Die Aminogruppe des N1 bildet eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu den Sauerstoffatomen O3 und O8 aus. Während der Abstand zwischen O3 und dem Wasserstoffatom mit 2.177 Å für eine durchschnittlich starke Wechselwirkung spricht, ist der Abstand zu O8 mit 2.443 Å schon sehr lang, so dass die Wechselwirkung eher als schwach angesehen werden muss. Das Sauerstoffatom O3 bildet außerdem noch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zur Aminogruppe des N2 aus. Der Abstand zum Wasserstoffatom

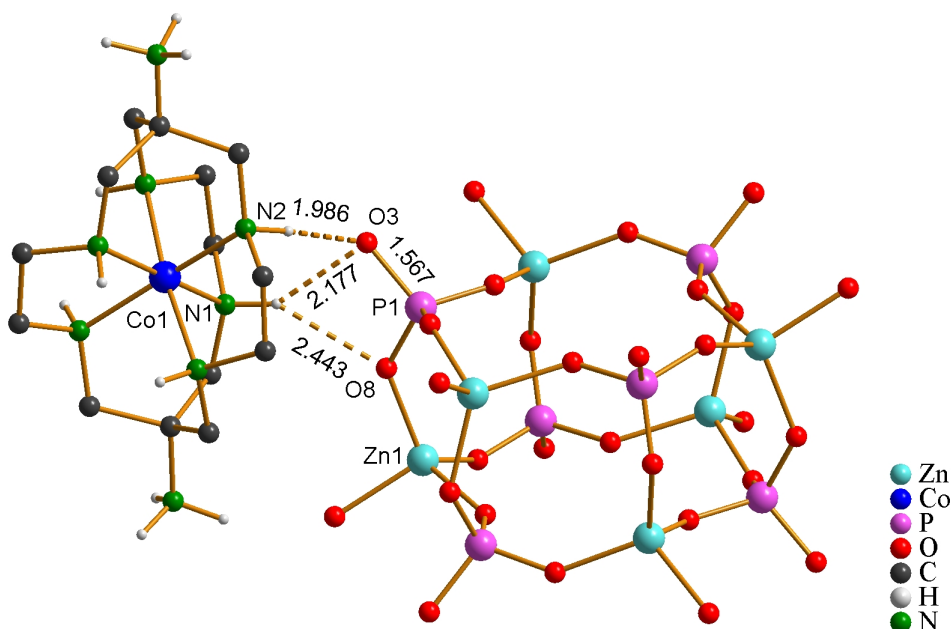


Abbildung 4.135 Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen der sekundären Aminogruppen des SDAs zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.

beträgt 1.986 Å. Die primäre Aminogruppe des N3 geht Wasserstoffbrückenbindungen zum Sechsering des  $[4^6 6^2]$ -Käfigs ein (Abbildung 4.136). Als Protonenakzeptor fungiert das Sauerstoffatom O5, der H...O-Abstand von 2.005 Å spricht für eine starke Wechselwirkung und ist deutlich kleiner als der vergleichbare Wert von 2.137 Å im UH-11 (vgl. Kapitel 4.5.1, Abbildung 4.100). Von den primären Aminogruppen des Atoms N4 werden gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O1 und O4 der Phosphatgruppe des P2 gebildet (Abbildung 4.137). Da es sich bei ihnen nicht

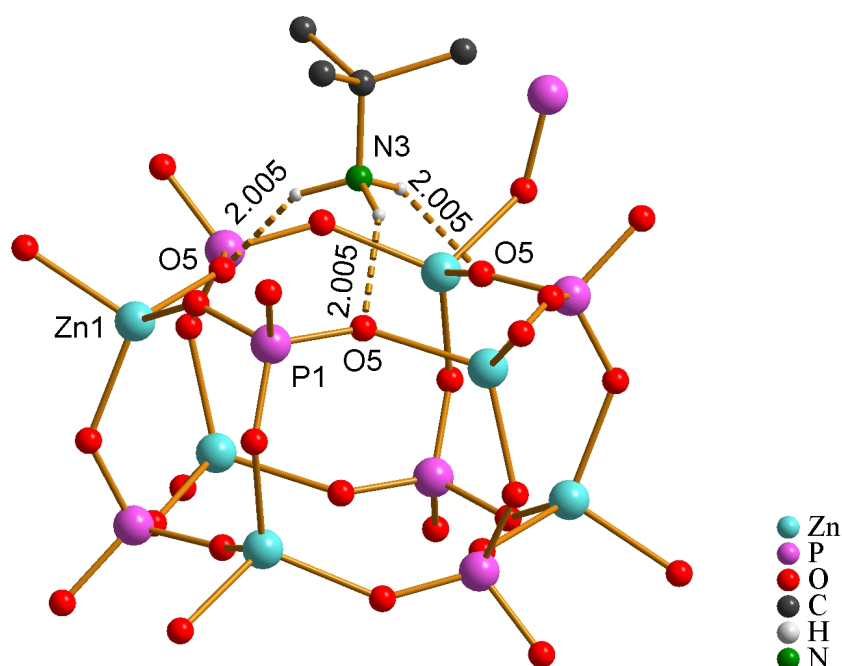


Abbildung 4.136 Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppe des Atoms N3 zum Wirtgerüst (in Å angegeben).

um terminale Sauerstoffatome handelt, bewegen sich die Abstände zu den Wasserstoffatomen mit 2.174 Å und 2.272 Å durchaus im üblichen Rahmen und sind kleiner als im vergleichbaren Zinkzincophosphat UH-11, in dem die Werte 2.337 Å und 2.249 Å betragen (vgl. Kapitel 4.5.1, Abbildung 4.101).

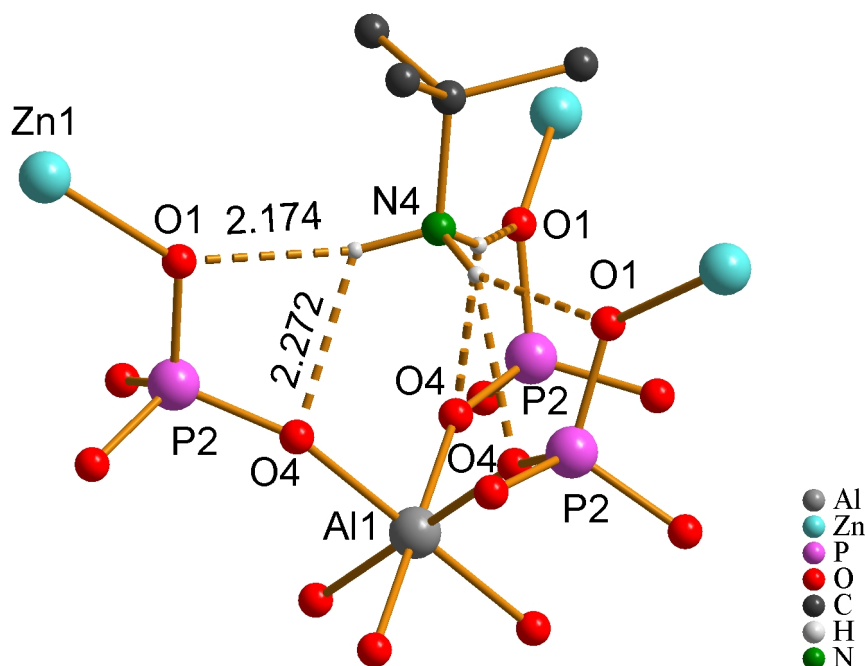


Abbildung 4.137 Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppe des Atoms N4 zum Wirtgerüst (in Å angegeben).

Wie auch im UH-11 sind hier allerdings beide H–O–P-Winkel mit im Schnitt  $86^\circ$  ungewöhnlich kurz.

Da im UH-13 beide primären Aminogruppen des Komplexes starke Wasserstoffbrückenbindungen zum Wirtgerüst eingehen, werden sie auch zu gleichen Anteilen protoniert sein. Somit liegt das SDA, das zum Ladungsausgleich der Gerüstladung nicht vollständig protoniert sein muss, auch nicht als  $[\text{Co}(\text{AMH}_{0.5})(\text{AMH})\text{sar}]^{4.5+}$ -Kation, sondern eher, wie oben bereits formuliert, als  $[\text{Co}(\text{diAMH}_{0.75})\text{sar}]^{4.5+}$ -Komplex vor, das einen Protonierungsgrad beider primärer Aminogruppen von  $\frac{3}{4}$  aufweist. Der Cobaltkomplex erfährt im UH-13 eine im Vergleich zum  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und auch zum UH-6 geringe Änderung der Ligandengeometrie, die sich im Betrag des Torsionswinkels bemerkbar macht. Während er im Komplexchlorid um  $54.5^\circ$  und im UH-6 um  $54.9^\circ$  liegt, ergibt sich im UH-13 ein Wert von  $52.1^\circ$ . Es zeigt sich hier, dass die eingesetzten Käfigkomplexe in einem gewissen Rahmen strukturell flexibel genug sind, um sich ihrer direkten Umgebung teilweise anzupassen. Somit wird nicht nur die Wirtstruktur durch das eingesetzte SDA bestimmt, sondern auch das SDA wird durch die Wechselwirkung mit den anorganischen Precursoren in der Lösung bzw. dem Gerüst im gebildeten Metallophosphat beeinflusst.

Mit der Bond-valence-Methode wurde abschließend die Güte der oben beschriebenen Kristallstruktur überprüft. Zunächst wurden nur die Bindungen zwischen Zink-, Aluminium- und Phosphoratomen mit den Sauerstoffatomen berücksichtigt (Tabelle 4.26). Für die Zink- und Phosphoratom ergeben sich Beiträge, die nahe den theoretisch zu erwartenden Werten von 2 bzw. 5 liegen, während für das Aluminiumatom eine höhere Abweichung von der Valenz 3 vorliegt. Einem Bond-valence-Wert von 3.3, der 10 % über dem zu erwartenden Wert von 3 und damit durchaus noch im üblichen Rahmen liegt, würde eine Bindungslänge von ca.  $1.87 \text{ \AA}$  entsprechen. Die Al–O-Bindungen im  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder des UH-13 scheinen mit  $1.842 \text{ \AA}$  also demgegenüber verhältnismäßig kurz zu sein. Außerdem wird deutlich, dass für die Sauerstoffatome O3, O6 und O7 noch weitere Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Dies sind vor allem die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen drei Atomen, deren Beiträge der Protonenakzeptoren und -donoren in Tabelle 4.27 und Tabelle 4.28 aufgelistet sind.

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.26 Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn, Al bzw. P im UH-13.

	Zn1	Al1	P1	P2	$\Sigma$
O1	0.51			1.26	1.77
O2	0.58		1.30		1.88
O3			1.14		1.14
O4		0.60		1.29	1.89
O5	0.53		1.24		1.77
O6				1.36	1.36
O7				1.12	1.12
O8	0.56		1.35		1.91
$\Sigma$	2.18	6·0.60 = 3.60	5.03	5.03	

Tabelle 4.27 Bond-valence-Beiträge des Protonenakzeptors O6 durch O<sup>-</sup>...O–H-Bindungen im UH-13.

	Übertrag Tab. 4.26	O3	O7	$\Sigma$
O6	1.36	0.36	0.30	2.02

Tabelle 4.28 Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch O–H...O<sup>-</sup>-Bindungen im UH-13.

	Übertrag Tab. 4.26	O6	$\Sigma$
O3	1.14	0.64	1.78
O7	1.12	0.70	1.82

Die Berücksichtigung der O–H...O-Bindungen führt bereits zu Werten, die um den Wert 2 liegen. Zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zu Aminogruppen führen zu Bond-valence-Beiträgen, die in Tabelle 4.29 (S. 240) zusammengetragen sind. Die Stickstoffatome sind hier allgemein als N<sub>1</sub> und N<sub>2</sub> bezeichnet.

Die Bond-valence-Rechnungen ergeben insgesamt vernünftige Werte für die Atome des Wirtgerüsts. Sie unterstreichen damit zusätzlich die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse, obwohl diese unter dem Vorbehalt durchgeführt wurde, dass es sich bei dem gemessenen Kristall um einen Zwilling handeln könnte.

## 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

Tabelle 4.29 Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch  $O^- \cdots H-N$ -Bindungen zum SDA im UH-13.

	Übertrag Tab. 4.26 und 4.28	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	Σ
O1	1.78	0.11		1.89
O3	1.78	0.13	0.17	2.08
O4	1.89	0.17		2.06
O5	1.77	0.21		1.98
O8	1.91	0.07		1.98

Das Aluminiumzincophosphat UH-13 kann als ein Beispiel dafür gesehen werden, dass die Reaktionsbedingungen einen starken Einfluss auf die Topologien der Metallophosphate haben. Dies wird durch eine Betrachtung der Strukturen des UH-9 und UH-13 deutlich, die bei Synthesen nach derselben Versuchsvorschrift erhalten wurden.

### 4.7.2 Thermogravimetrie

Das Aluminiumzincophosphat UH-13 konnte nur in sehr kleinen Mengen isoliert werden, die eine umfassende Charakterisierung erschwerten. So war vor allem eine Bestimmung der Phasenreinheit mittels Pulverdiffraktometrie nicht möglich, so dass die Kristalle aufgrund ihrer Morphologie und tiefroten Farbe für weitere Messungen ausgewählt wurden. Die thermogravimetrische Messung wurde mit einer nur geringen Probenmenge von 6.6 mg durchgeführt, wodurch der relative Fehler des Masseverlusts einen größeren Einfluss bekommt. Dies wird auch direkt in Abbildung 4.138 deutlich, in der die Kurven einen stark schwankenden Verlauf nehmen. Es bleibt dennoch zunächst festzuhalten, dass ein Kurvenverlauf beobachtet werden kann, der auch schon für die Metallophosphate UH-6 und UH-10 charakteristisch war und im Komplexsalz  $[Co(diAMHsar)]Cl_5$ -Hydrat ähnlich vorliegt (Abbildung 4.139). In diesem Falle bleibt die Verbindung bis ca. 300 °C zersetzungstabil. Danach beginnt eine rapide Masseabnahme, bei der bis um 500 °C 18 Massen-% verloren gehen. Wie in den anderen Metallophosphaten wird es sich hierbei vor allem um eine Abspaltung der Aminogruppen des Cobaltkomplexes handeln. Im Bereich um 500 °C zeigt die Probe keine größeren Zersetzungerscheinungen. Die treten dann wieder bei höheren Temperaturen ein und können bis ca. 800 °C verfolgt werden. Der Masseverlust

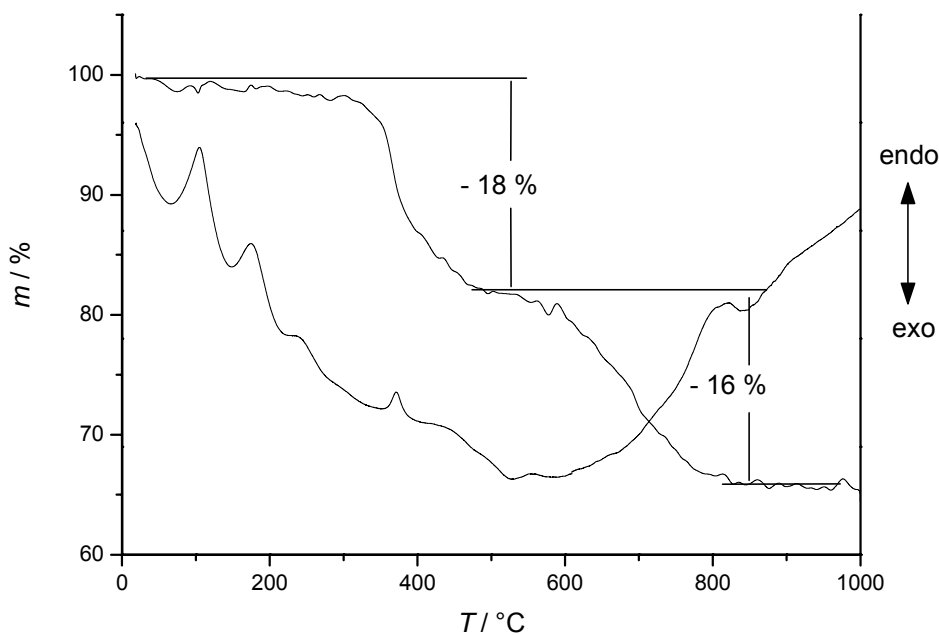


Abbildung 4.138 Thermogravimetrie von UH-13.

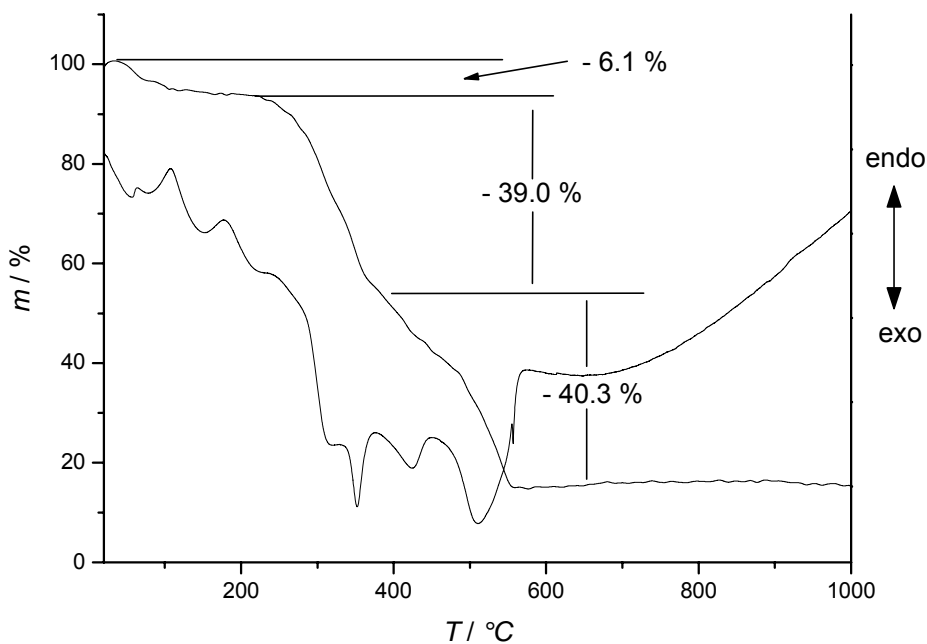


Abbildung 4.139 Thermogravimetrie des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrats.

von 16 Massen-% ist auf die Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Reste des SDAs zurückzuführen. Bei der Interpretation der thermogravimetrischen Messung ist zu beachten, dass noch geringe Verunreinigungen in der Probe vorhanden gewesen sein können, die die Masseverluste insgesamt relativieren. Gerade im UH-13 mit seiner Raumnetzstruktur wäre es noch von Interesse, ob das Wirtgerüst zumindest die Temperaturen, die zur Abspaltung der Aminogruppen des SDAs benötigt werden, aushalten können, und sich

eine erhöhte Porosität mit Hilfe von BET-Messungen nachweisen lässt. Allerdings wären hierfür weitaus größere Produktmengen vonnöten.

### 4.7.3 Röntgen-Pulverdiffraktogramm

Aufgrund der geringen Ausbeute der UH-13-Synthese musste auf eine Messung des Pulverdiffraktogramms verzichtet werden, eine Isolierung der wenigen UH-13-Kristalle erfolgte über eine gründliche Reinigung mittels Aufschlännen im Ultraschallbad zur Abtrennung von amorphen Nebenprodukten. Die so gereinigten Kristalle wurden anschließend nochmals unter dem Lichtmikroskop auf Verunreinigungen überprüft. Auf diese Weise konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit die Phasenreinheit des Produkts gewährleistet werden. Um generell eine Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie zu ermöglichen, wurde aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse ein Pulverdiffraktogramm simuliert, das als Referenzdiffraktogramm verwendet werden kann (Abbildung 4.140). Wie in Kapitel 3.4.5 bereits erwähnt wurde, sind schon vor der Synthese des UH-13 in Form geeigneter Einkristalle Versuche unternommen worden, ein Zincoalumophosphat bei moderateren Temperaturen von 90 °C bis 105 °C zu synthetisieren. Die dabei in ausreichenden Mengen angefallenen feinpulvrigen Produkte konnten allerdings nur anhand des gemessenen Pulverdiffraktogramms (gemessen in Reflexion in  $\theta$ - $\theta$ -Geometrie) als bis dahin unbekannte Verbindungen identifiziert werden, ohne Rückschlüsse auf ihre Kristallstruktur ziehen zu können. Wie ein Vergleich des gemessenen mit dem aus den Einkristalldaten des UH-13 berechneten Diffraktogramms in Abbildung 4.140 zeigt, handelt es sich bei den Produkten ebenfalls um UH-13. Das UH-13 kann demnach bereits bei diesen niedrigen Temperaturen erhalten werden, auch wenn die Kristallqualität noch nicht für eine Strukturanalyse ausreicht.



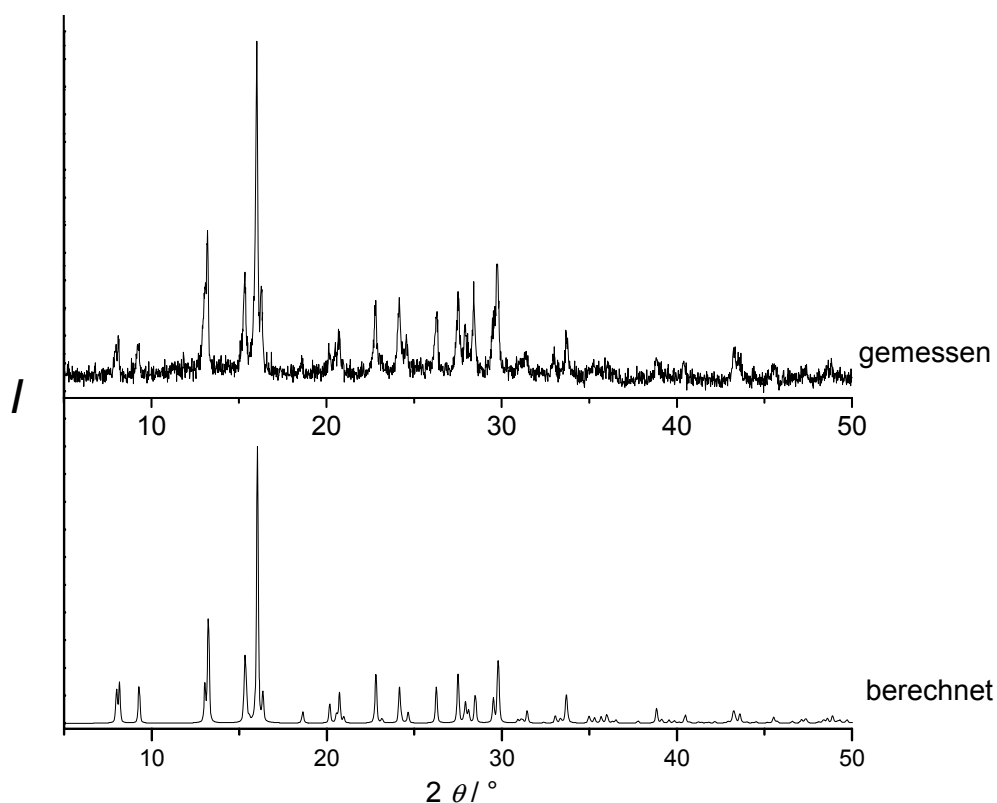


Abbildung 4.140 Pulverdiffraktogramm eines bei 105 °C synthetisierten Aluminiumzincophosphats. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten des UH-13 berechnet.

#### 4.7.4 IR-Spektrum

Das IR-Spektrum der UH-13-Probe zeigt einen für  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexe charakteristischen Verlauf (Abbildung 4.141, S. 244). Die N–H-Valenzschwingungen treten bei  $3178\text{ cm}^{-1}$  und  $3086\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei die erstgenannte Bande nur als schwache Bande beobachtet werden kann. Damit resultiert eine leichte Blauverschiebung im UH-13 verglichen mit dem reinen  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$ . Dort können entsprechende Banden bei  $3040\text{ cm}^{-1}$  und –als schmale Schulter – bei  $3090\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die im Bereich von  $2600\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  zusätzlich auftretenden Schwingungen der primären Aminogruppen können im UH-13 nur noch schwach ausgemacht werden. Sie liegen bei  $2407\text{ cm}^{-1}$  und  $2058\text{ cm}^{-1}$ , während im Komplexchlorid die Anregungen bei  $2546\text{ cm}^{-1}$ ,  $2362\text{ cm}^{-1}$  und  $2066\text{ cm}^{-1}$  erfolgen. Es scheint ähnlich wie im UH-6 eine geringere Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen zum Gerüst vorzuliegen, als dies im Komplexchlorid bei den Wechselwirkungen zu den Chloridanionen der Fall ist. Die dadurch stärkeren N–H-Bindungen bedingen eine größere Anregungsenergie

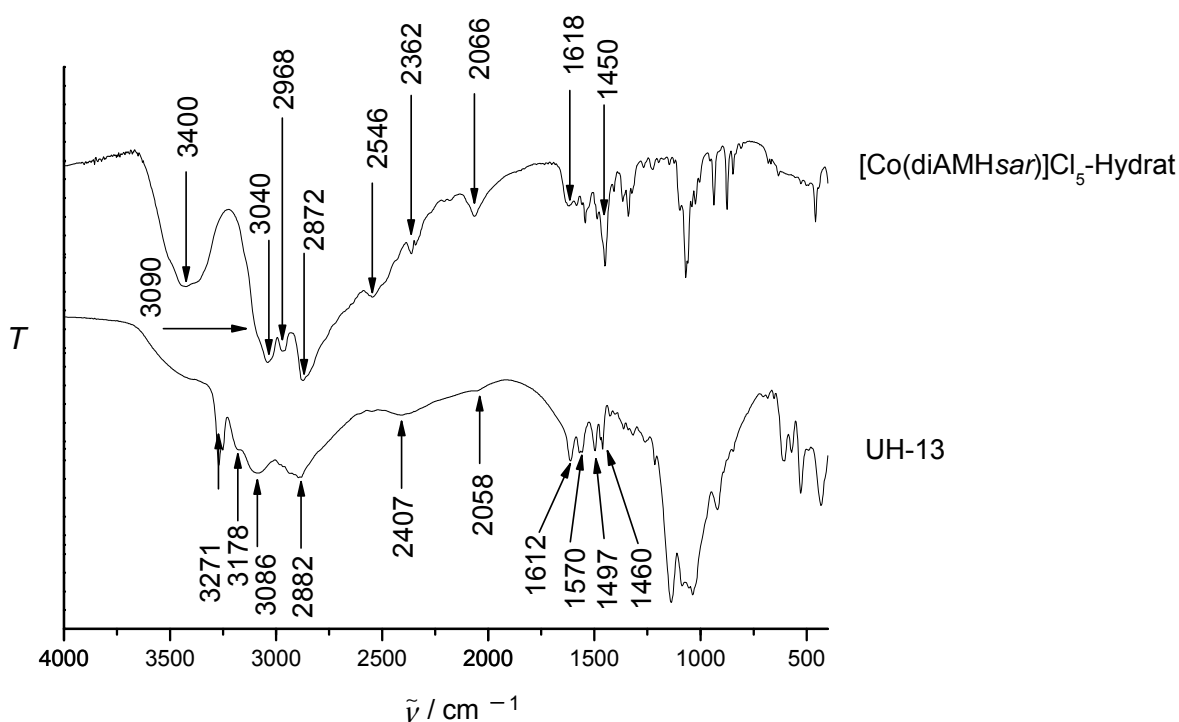


Abbildung 4.141 IR-Spektrum des UH-13.

für die entsprechenden Valenzschwingungen, was letztlich zu der leichten Blauverschiebung führt. Die N–H-Deformationsschwingungen treten in Form mehrerer dicht beieinander liegenden Banden um  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie liegen im UH-13 bei  $1612\text{ cm}^{-1}$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$ , im Komplexsalz erfolgt die Anregung bei einer ähnlicher Wellenzahl von  $1618\text{ cm}^{-1}$ . Direkt benachbart können die den C–H-Deformationsschwingungen zugeordneten Banden beobachtet werden. Sie treten im UH-13 bei  $1497\text{ cm}^{-1}$  und  $1460\text{ cm}^{-1}$  auf, während im Komplexchlorid eine Anregung bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  erfolgt. Die C–H-Valenzschwingungen werden im UH-13 bei  $2882\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, was einer geringen Blauverschiebung, verglichen zum  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$  mit  $2872\text{ cm}^{-1}$ , entspricht. Die intensiven Schwingungen bei  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  im UH-13 weisen sehr deutlich die Phosphatgruppen im Wirtgerüst nach. Bei  $3271\text{ cm}^{-1}$  wird eine weitere Bande beobachtet, die den Hydroxygruppen im Aluminiumzincphosphatgerüst zugeordnet werden kann. Sie wird bei kleineren Wellenzahlen als im Komplexchlorid gemessen, dort liegt eine breite Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  vor. Die geringere Anregungsenergie weist auf eine relativ schwache Bindungsstärke hin. Im Umkehrschluss sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die von diesen Hydroxygruppen ausgebildet werden, sehr stark, was bereits die Betrachtung der kurzen O...O-Abstände gezeigt hat.

### 4.7.5 UV-vis-Spektrum

Bevor die thermogravimetrischen Messungen durchgeführt wurden, wurde von der dabei eingesetzten Probe zunächst ein UV-vis-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 4.142 dargestellt ist. Es zeigt sich hier als erstes, dass neben den typischerweise in  $[\text{CoN}_6]^{3+}$ -Komplexen beobachtbaren Banden um 475 nm und 345 nm noch zwei weitere Banden vorliegen, die bei höheren Wellenlängen auftreten (624 nm und 586 nm). Diese konnten bereits in anderen Metallophosphaten nachgewiesen werden, so z. B. in einer leicht grünlich wirkenden Probe des UH-10 (vgl. Kapitel 4.4.5, Abbildung 4.90). Sie sind ein Indiz für den Zerfall eines Cobaltkomplexes, wobei nicht auszuschließen ist, dass es sich dabei um Verunreinigungen des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexes durch nicht vollständig abgetrenntes  $[\text{Co}(\text{diNOsar})]^{3+}$  oder sogar  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  handelt, die unter den Reaktionsbedingungen beide weitaus instabiler als der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex sind und sich während der Synthese zersetzen könnten. Die bei der Zersetzung freiwerdenden Cobaltkationen können entweder in das Wirtgerüst des UH-13 eingebaut worden sein, oder eine Cobaltphosphat-Phase gebildet haben. In beiden Fällen besitzen sie eine Koordination durch Sauerstoffatome; eine Anregung im UV-vis-Bereich solcher Verbindungen erfolgt üblicherweise in einem Bereich um 600 nm, was die zusätzlichen Banden erklären würde. Eine eingehende Betrachtung der zusätzlichen Banden ist nur mit größeren Probenmengen möglich, bei der entweder im Pulverdiffraktogramm die Cobaltphosphat-Phase nachgewiesen werden kann oder bei Phasenreinheit

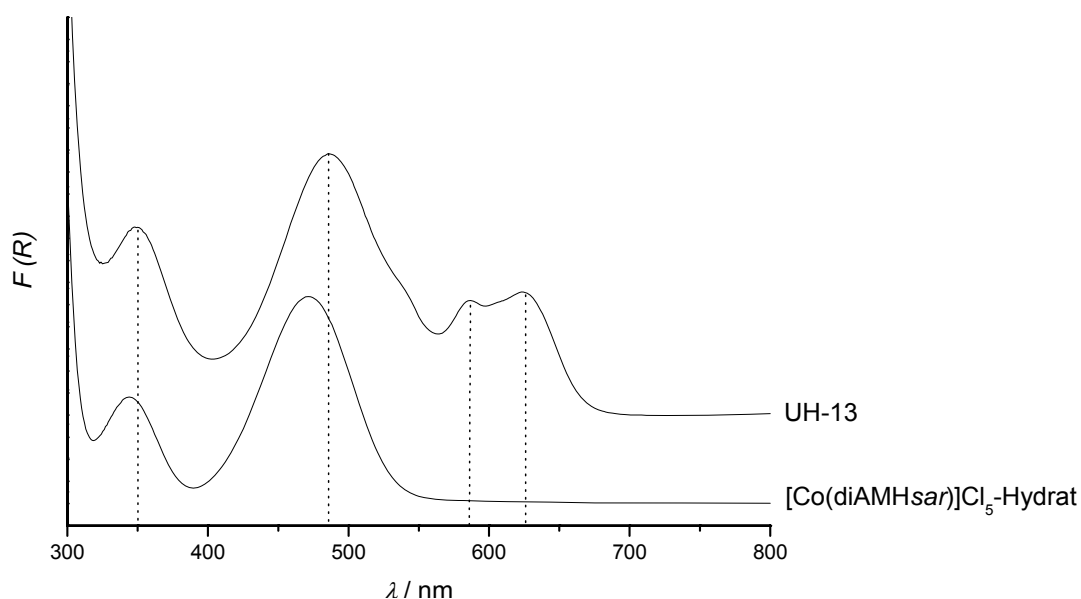


Abbildung 4.142 UV-vis-Spektrum von UH-13.

des UH-13 anhand einer NMR-spektroskopischen Untersuchung Rückschlüsse auf den Koordinationszustand des Cobalts in der Wirtstruktur gezogen werden können.

Für die beiden Banden des im UH-13 eingelagerten Cobaltkomplexes zeigt sich eine Rotverschiebung relativ zum Referenzspektrum des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$ . So wird die Bande, die sich vom Übergang  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$  im oktaedrischen Ligandenfeld ableitet, bei 485 nm beobachtet, während sie im Komplexsalz bei 475 nm auftritt. Die Abweichung beim Übergang  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$  ist dagegen sehr gering, im UH-13 erfolgt die Anregung bei 348 nm statt 345 nm im Komplexchlorid. Die Aufspaltung leitet sich ebenfalls vom oktaedrischen Ligandenfeld ab, wobei aufgrund der  $D_3$ -Symmetrie des Komplexes eine Feinaufspaltung resultiert, die mit der in dieser Arbeit angewandten UV-vis-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden kann. Die Rotverschiebung macht deutlich, dass eine geringere Ligandenfeldaufspaltung erfolgt als im Komplexchlorid. Dies zeigt auch eine Betrachtung der Co–N-Abstände in den jeweiligen Verbindungen. Im Komplexsalz beträgt dieser im Schnitt 1.98 Å, im UH-13 sind es 2.02 Å. Durch das dreidimensional verknüpfte Wirtgerüst liegt eine Konkurrenz zwischen den attraktiven Wechselwirkungen zwischen Cobaltkation und den komplexierenden Aminogruppen einerseits und den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen und den Gerüstsauerstoffatomen andererseits vor. Eine ungehinderte Annäherung der Phosphatgruppen aufgrund der Raumnetzstruktur ist nicht möglich, ganz im Unterschied z.B. zu den niedriger kondensierten Verbindungen UH-6 oder UH-12, wo sich eine größere Flexibilität ergibt, was die Anpassung des SDAs an die Wirtstruktur betrifft. Durch die Konkurrenzsituation im UH-13 resultiert ein Aufweiten der Abstände zwischen Zentralkation und Aminogruppen relativ zum  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5\text{-Hydrat}$ , was eine geringere Orbitalaufspaltung des Zentralkations zur Folge hat. Außerdem bedingt die größere Entfernung des Wirtgerüsts vom Zentralkation auch ein geringeres äußeres Kristallfeld, das mit seiner Elektronendichte für eine zusätzliche Ligandenfeldaufspaltung sorgt.

## 4.8 Synthese des chiralen Zincophosphats $\Delta$ -UH-6

Ein interessanter Aspekt im Bereich der mikroporösen Festkörper ist die Synthese von chiralen Materialien, da sich hier viel versprechende Anwendungen im Bereich der enantioselektiven Katalyse oder der nicht-linearen Optik anbieten. Dabei ist es unablässig, dass diese Materialien nicht als Racemat vorliegen, da sich dann die besonderen Eigenschaften der beiden Enantiomere gegenseitig aufheben. Dieses Hindernis kann im Rahmen der strukturdirigierenden Synthese überwunden werden, wenn nur ein reines Enantiomer eines chiralen strukturdirigierenden Agens verwendet wird. Dieses kann durch Wechselwirkung mit den anorganischen Precursoren seine azentrische Struktur auf das Wirtgerüst übertragen.

Wichtig für diesen Prozess ist allerdings, dass das chirale SDA während der Hydrothermalsynthese keinerlei Racemisierungsprozesse durchläuft. Ansonsten besteht das Problem, dass zwar durchaus chirale zeotype Strukturen gebildet werden, diese jedoch entsprechend der Zusammensetzung des SDAs als Racemat oder höchstens mit einem gewissen Enantiomerenüberschuss erhalten werden. Ein Beispiel für die Darstellung eines chiralen Materials liefert das Zincophosphat UH-6. Es kann mit dem chiralen SDA  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  gebildet werden und besitzt eine azentrische Kristallstruktur. Da der Komplex in einer typischen UH-6-Synthese als Racemat eingesetzt wird, finden sich UH-6-Kristalle mit entgegengesetzter absoluter Struktur zu gleichen Anteilen im Produktgemisch wieder. Dieses zeigt daher keine optische Aktivität.

Es stellt sich hier die Frage, ob UH-6 enantiomerenrein hergestellt werden kann, wenn der strukturdirigierende Cobaltkomplex in Form eines reinen Enantiomers eingesetzt wird oder ob unter den Synthesebedingungen eine Racemisierung des SDAs eintritt.

In Kapitel 3.3.7 wurde gezeigt, dass eine Trennung beider Enantiomere des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  über die fraktionierte Fällung als Antimonyltartrat möglich ist. Bei der Umwandlung in das entsprechende Chlorid entsteht eine stark saure Lösung, die zunächst bei Temperaturen von 50 °C eingeeengt werden muss. Hier sind Racemisierungsprozesse denkbar, wenn man davon ausgeht, dass die Aminogruppen der *en*-Einheiten protoniert werden könnten und dabei die Bindungen zum Zentralkation gebrochen werden. Um die absolute Konfiguration des  $\Delta$ -Konformers in diejenige des spiegelbildlichen

$\Delta$ -Konformers zu überführen, müssen zwischenzeitlich alle sechs Bindungen zu den Amin-Liganden gebrochen werden. Hierfür müssten äußerst drastische Bedingungen herrschen, wie sie z.B. bei der Reaktion zur Isolierung des *Sarcophagin*-Liganden gewählt werden.<sup>[105]</sup> Dabei wird der Cobaltkomplex mit sauerstofffreier konz. Salzsäure in einen Autoklaven gefüllt und für 2 h bei 130 °C umgesetzt. Unter diesen Bedingungen findet eine Dekomplexierung statt und der freie Ligand kann abgetrennt werden. Verglichen hiermit sind die Bedingungen bei der Umwandlung des Tartrats in das Chlorid noch relativ milde, so dass Racemisierungen zwar unwahrscheinlich erscheinen, aber dennoch nicht ausgeschlossen werden können. Schließlich muss der Komplex noch den Reaktionsbedingungen der Hydrothermalsynthesen widerstehen können.

Um den Einfluss dieser Parameter auf die Stabilität des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Komplexes und seine Tendenz zur Racemisierung während einer typischen Synthese eines Metallophosphats zu untersuchen, wurde das UH-6-System ausgesucht. Dieses bietet den Vorteil, dass hier eine ausreichend hohe Ausbeute des reinen Produkts erhalten werden kann, die für die weiteren Messungen notwendig ist. Die durchgeführte Synthese und die sich daran anschließenden Prozeduren zur Bestimmung der optischen Reinheit sind in Kapitel 3.4.3 beschrieben.

Der für eine chirale Verbindung bei gegebener Temperatur  $T$  und Wellenlänge  $\lambda$  spezifische Drehwert  $[\alpha]_{\lambda}^T$  berechnet sich nach Gleichung 5.1:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$\alpha$  = gemessener Drehwert in Grad

$l$  = Schichtdicke der Lösung in dm

$c$  = Konzentration in g/mL

(5.1)

Ein Vergleich mit Literaturwerten ist hier nur möglich, wenn die Produktzusammensetzungen identisch sind. Da im  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrat der Kristallwassergehalt schwanken kann, muss dieser zuvor bestimmt werden und die Molmasse angepasst werden. Um unterschiedliche Molmassen bei der Drehwertbestimmung zu berücksichtigen, wird der auf die molare Masse

M bezogene Drehwert  $[\phi]_{\lambda}^T$  definiert (Gleichung 5.2):

$$[\phi]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100} \quad (5.2)$$

So können die gemessenen Drehwerte verschiedener Substanzen schließlich in einen vergleichbaren Kontext gesetzt werden. Der Literaturwert für  $[\alpha]_{\lambda}^T$  wurde für ein Tetrahydrat bestimmt.<sup>[128]</sup> Der Kristallwassergehalt der beiden vermessenen UH-6-Proben wurde mittels Thermogravimetrie ermittelt. Im Falle der vor der UH-6-Synthese gemessenen Komplexprobe bereitete die Bestimmung Schwierigkeiten; hier verläuft die Wasserabspaltung über einen weiten Temperaturbereich und geht teilweise schon mit der beginnenden Zersetzung des organischen Gerüsts einher. Für das aus dem UH-6 isolierte Salz wurden zwei Kristallwassermoleküle pro Formeleinheit des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrats nachgewiesen, so dass eine Molmasse von 588.73 g/mol resultiert. Der prozentuale Anteil der Restmasse beträgt in dieser Probe 14.3 %, während es in der ersten Probe 11.3 % sind. Geht man von dem gleichen Verbrennungsprodukt – wahrscheinlich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – aus, so ist in der Probe des für die UH-6-Synthese eingesetzten Cobaltkomplexes der Anteil des  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  um ca. 21 % geringer und muss folglich auch zu einem niedrigeren spezifischen Drehwert führen. Da für diese Probe die Molmasse nicht eindeutig bestimmt werden konnte, wurde auf eine Bestimmung des Wertes für  $[\phi]_{\lambda}^T$  verzichtet und nur eine qualitative Abschätzung der optischen Reinheit anhand des spezifischen Drehwinkels vorgenommen.

Die gemessenen Drehwerte für die  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ -Hydrat-Probe, die für die Synthese des  $\Delta$ -UH-6 eingesetzt wurde, sowie für jene, welche aus dem Zincophosphat isoliert wurde, sind in Tabelle 4.30 zusammengefasst.

Tabelle 4.30 Drehwertbestimmung des  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$ .

	$c /$ $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\alpha / ^\circ$	$[\alpha]_{\lambda}^T / \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{g}}$	$[\phi]_{\lambda}^T / \frac{^\circ \cdot \text{mL}}{\text{dm} \cdot \text{mol}}$
vor Synthese	7.9	1.860	236	
nach Synthese	14.4	3.947	275	1619
Literaturwert			299	1868

#### 4 Mikroporöse Metallophosphate mit käfigartigen Metallkomplexen

---

Tendenziell kann festgestellt werden, dass sich die spezifischen Drehwerte in der gleichen Größenordnung bewegen wie der Literaturwert, für die aus dem UH-6 isolierte Komplexprobe stimmt auch der Wert für  $[\phi]_{\lambda}^T$  mit dem aus der Literatur relativ gut überein, von dem er um ca. 13 % abweicht. Damit wäre nur ein relativ geringer Prozentsatz des  $\Delta$ -Konformers racemisiert, obwohl dieses vergleichsweise lange den drastischen Reaktionsbedingungen ausgesetzt gewesen war. Dies würde die außergewöhnliche Stabilität des Komplexes unterstreichen. Außerdem sind noch mögliche Fehlerquellen zu berücksichtigen, wie z.B. die Bestimmung des Kristallwassergehalts, mögliche Spuren von Verunreinigungen, die u.U. durch das verwendete Wasser hereingetragen wurden, Gerätefehler oder auch bei der Kristallisation des  $\Delta$ -Komplextartrats mitgefällte Kationen des  $\Lambda$ -Enantiomers, die sich letztendlich auch im Chloridsalz wieder finden. Obwohl auch ein racemisierter Anteil von 13 % bereits die hohe Stabilität des Komplexes bestätigt, kann dieser Wert unter Berücksichtigung der Fehlerquellen eher noch geringer ausfallen und durchaus auch 0 % betragen (zumindest unter Berücksichtigung der Enantiomerenreinheit des eingesetzten Komplexes).

Um den Einfluss der Fehlerquellen abzuschätzen, könnte der Komplex bei erhöhten Temperaturen für einen längeren Zeitraum in salzsaurer Lösung unter Verfolgung des optischen Drehwerts behandelt werden. Unter den vorgegebenen Bedingungen kann aber von einer merklichen Tendenz zur Racemisierung nicht gesprochen werden.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass der Cobaltkomplex  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$  unter den Bedingungen, die während der Synthese des UH-6 vorliegen, ausreichend stabil gegen Racemisierungen ist, so dass dieses Material überwiegend in Form lediglich eines Enantiomers isoliert werden kann. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit dieser Stabilität würde sich das eng verwandte chirale Zincophosphat UH-10 eignen, das sich bei Temperaturen um 150 °C bildet.



## 5 Diskussion

### 5.1 Eigenschaften der Käfigkomplexe und ihr Potential als SDA

Die in dieser Arbeit eingesetzten käfigartigen Metallkomplexe konnten ihr Potential als strukturdirigierende Agentien bestätigen. Es ist gelungen, eine Vielzahl an Metallophosphaten mit unterschiedlichsten Topologien zu synthetisieren und zu charakterisieren. Diese weisen zwar Baueinheiten auf, die aus anderen zeotypen Festkörpern bekannt sind, in den hier nachgewiesenen Verknüpfungsmustern waren sie allerdings bislang unbekannt. Der entscheidende Schritt bestand zunächst darin, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Käfigkomplexe besser zu verstehen. Dazu zählte vor allem, dass die anfangs eingesetzten Cobaltkomplexe im ersten Schritt in ihre Hydroxide überführt werden mussten, um als SDA geeignet zu sein. Ausgehend davon konnten die Hydrothermalansätze entsprechend modifiziert werden, um potentielle Störreaktionen zu vermeiden.

An dieser Stelle lohnt sich eine genauere Unterscheidung der eingesetzten Metallkomplexe  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  und  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ . Die geringste Stabilität hat sicherlich der *Sepulchrat*-Komplex  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ , der daher als SDA nur bedingt geeignet war. Sein Einsatz als SDA in der Hydrothermalsynthese hat zwar die Raumnetzstruktur des Zincophosphats UH-8 zugänglich gemacht. Hier konnte allerdings auch bereits die thermische Empfindlichkeit des Komplexes beobachtet werden, der in einem UH-8-Ansatz bei 105 °C deutliche Zersetzungserscheinungen aufwies, die sich in der Bildung eines violetten Nebenprodukts ausdrückten. Damit waren weitere Versuche, das SDA bei höheren Temperaturen u.a. im System der Alumophosphate einzusetzen, hinfällig. Von Interesse könnte hier nur noch der Einsatz von enantiomerenreinem  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  sein. Während für die Synthese des UH-8 mit seiner zentrosymmetrischen Struktur der Komplex als Racemat eingesetzt wurde, könnte mit dem Einsatz nur eines Komplexisomers die Bildung eines chiralen Zincophosphats begünstigt werden. Hier würde sich anschließend ein Vergleich mit dem UH-8 anbieten. Besonders die Betrachtung der vorliegenden Baueinheiten und die Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkungen eignen sich in solch einem Fall für eine generelle

Untersuchung der Bildungsmechanismen, die zu den zeotypen Verbindungen führen.

Im Falle der *Sarcophagin*-Komplexe ergibt sich ein weitaus umfangreicheres Bild. Zu Beginn der Arbeit wurden Versuche mit dem stabilen  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex durchgeführt, wobei allerdings gegenüber früher in unserem Arbeitskreis verwendeten Syntheseprotokollen erst die Überführung des Chloridsalzes in die Hydroxidform und anschließendes Versetzen mit Phosphorsäure und  $\text{ZnCl}_2$  die Darstellung der Metallophosphate ermöglichte. Vorige Versuche, bei denen das saure Hydrochlorid  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_5$  als SDA und  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  als Phosphatquelle eingesetzt wurden, führten dagegen nicht zur Kristallisation von Metallophosphaten, obwohl in beiden Ansätzen vergleichbare pH-Werte eingestellt wurden.<sup>[129]</sup> Da der Cobaltkomplex sehr hydrophil ist und aus wässriger Lösung nur durch starkes Einengen ausfällt, wurde zunächst vermutet, dass eine zu hohe Verdünnung zu starken Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen geführt hat und nachträgliche Wechselwirkungen mit den Phosphat- oder Metallkationen durch Bildung einer stabilen Hydrathülle unterdrückt wurde. Da aber auch die Ansätze mit dem Komplexhydroxid vergleichbare Konzentrationen aufwiesen und dennoch zur Bildung des Zincophosphats UH-6 führten, muss dieser Einfluss hier ausgeschlossen werden, auch wenn er bei Hydrothermalsynthesen generell sicherlich berücksichtigt werden muss. Vielmehr scheint in diesem Fall der pH-Wert der nach dem Ionenaustausch vorliegenden Komplexlösung einen merklichen Einfluss auf den Erfolg der Synthesen zu nehmen. Möglicherweise findet bei dem anschließenden Versetzen der Komplexlösung mit der konzentrierten Phosphorsäure ein direkter Protonentransfer zu den primären Aminogruppen des SDAs statt, bei der sich das verbliebene  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Anion bereits in der direkten Umgebung des Komplexkations befindet und die später in den Metallophosphaten vorliegenden Wasserstoffbrückenbindungen sofort ausgebildet werden. Ein weiteres Kristallwachstum um den Komplex würde dann durch die bereits fixierten Phosphatgruppen gesteuert werden. Auch die hohe Ladung des Komplexes kann hier Einfluss nehmen. Sofern der Komplex doppelt protoniert ist, besitzt er bereits eine Gesamtladung von +5. Möglicherweise ist durch diese hohe positive Ladung die Wechselwirkung mit Wassermolekülen so stark, dass sich eine ausgedehntere Hydrathülle bildet, als dies bei dem unprotonierten Komplex der Fall ist. Diese muss zerstört werden, damit der Komplex Wechselwirkungen mit den anorganischen

Precursoren eingehen kann. Dieser Prozess wird durch eine dünnere Wasserschicht erleichtert. Somit wäre nicht die Gesamtkonzentration an Wasser, sondern eher die Ladung des Komplexes entscheidend. Diese liegt im unprotonierten Cobaltkomplex bei +3 und ist damit deutlich geringer als im protonierten Zustand. Die Schwierigkeiten bei der Reaktionsführung wurden im Falle des  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Kations von Beginn an umgangen, da hier auf den Einsatz des Hydrochlorids  $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$  als SDA verzichtet und gleich eine Umwandlung in das Hydroxid durchgeführt wurde. Der Komplex konnte auch als *in situ* dargestelltes Kation eingesetzt werden, wobei in beiden Fällen die Darstellung des Zinkzincophosphats UH-11 gelang. In beiden Fällen sollte die Ladung des Nickelkomplexes im Mittel ungefähr +2 betragen; er sollte damit ähnlich stabile Hydrathüllen wie der unprotonierte  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex ausbilden. Diese könnten eher durch Wechselwirkungen der Aminogruppen mit Phosphatanionen zerstört werden.

Eingehendere Untersuchungen über das besondere Verhalten der *Sarcophagin*-Komplexe in wässrigen Lösungen, die sich z. B. mit der Stärke der Wechselwirkungen zu Wassermolekülen beschäftigen, sind aus der Literatur nicht bekannt.

Letztendlich eignen sich sowohl der  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ - als auch der  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Komplex als SDAs. Wie erwartet, hat die funktionelle primäre Aminogruppe einen entscheidenden Einfluss auf die Wirt-Gast-Wechselwirkung, indem über sie zusätzlich zu den Aminogruppen der *en*-Einheiten Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Die daraus resultierenden Unterschiede zu den Metallophosphatstrukturen, die mit den verwandten  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen synthetisiert wurden, werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

Der im Vergleich zum  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Kation leichter zugängliche Cobaltkomplex konnte sein Potential in der Synthese von Metallophosphaten mit unterschiedlichen Topologien unter Beweis stellen. Dabei wurde eine große Anzahl an Reaktionsparametern variiert, wobei vor allem die Temperaturstabilität bis zu 170 °C eine breite Variation erlaubte. Allerdings zeigen die UV-vis-Spektren einiger Produkte, z. B. jenes, das bei der Synthese des UH-13 entstanden war, die Existenz von Co–O-Spezies an, die auf Zersetzungserscheinungen des *Sarcophagin*-Komplexes und die Bildung von Cobaltphosphaten bzw. -oxiden oder einen Einbau der freiwerdenden Cobaltkationen ins Wirtgerüst hinweisen (vgl. Kapitel 4.7.5, Abbildung 4.142). Auch wenn solche Substitutionen in zeotypen Verbindungen durch Übergangs-

metallkationen in der Anwendung als Katalysator von Interesse sein können,<sup>[66, 130]</sup> bedeutet es in diesem Fall, dass der Bildungsprozess nicht absolut gesteuert werden kann, wenn eine nicht kontrollierbare Menge an Cobaltkationen ins Wirtgerüst eingebaut wird. Diese Reaktion hängt daher sehr von der thermischen Stabilität des SDAs ab. In solchen Fällen lohnt sich deshalb eine Überprüfung der Reaktionsbedingungen, die gegebenenfalls durch Synthesen bei niedrigeren Temperaturen abgemildert werden können. Dies konnte auch in der Synthese des UH-13 beobachtet werden, wo in einem weiteren Ansatz das Produkt schon bei relativ milden Temperaturen um 100 °C identifiziert werden konnte, auch wenn hier noch keine besonders gute Kristallinität vorhanden war (vgl. Kapitel 4.7.3).

### 5.2 Unterschiede in der strukturdirigierenden Wirkung der Käfigkomplexe und $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Vor einem Vergleich der Gerüststrukturen, die durch die Käfigkomplexe zugänglich sind, mit den bereits bekannten Metallophosphatstrukturen, bei denen der  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex als SDA fungiert, müssen zunächst die Unterschiede beider Komplexgruppen berücksichtigt werden. Während die  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe in mehreren Metallophosphaten durch ihre hohe Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen starke Wechselwirkungen zum Wirtgerüst eingehen, sollten die zusätzlichen funktionellen Gruppen wie die primären Aminogruppen im  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kation sowie die sterisch anspruchsvolle Überkappung auf die Struktur potentieller Metallophosphate Einfluss nehmen. Durch diese Überkappung wird die Hälfte aller Wasserstoffatome der Aminogruppen der *en*-Einheiten durch Methylengruppen substituiert, so dass über diese Aminogruppen eine geringere Wechselwirkung mit anorganischen Precursoren resultieren sollte. Gleichzeitig führt die Einführung der primären Aminogruppen generell zu drei zusätzlichen Wasserstoffatomen, sofern der Komplex vollständig protoniert vorliegt, was z. B. in den Metallophosphaten UH-9, UH-12 und UH-13 nicht gegeben war. Gerade die letzte Verbindung hat aber gezeigt, dass auch fehlgeordnete Aminogruppen zu Strukturen mit hoher Symmetrie führen können. Es ist also nicht zu vermuten, dass sich durch den Einsatz des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexes als SDA eine stärkere Wirt-Gast-Wechselwirkung ergibt als bei dem vergleichbaren  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex. Allerdings sollten durch das sterisch anspruchsvolle Kation größere

Hohlraumstrukturen gebildet werden, als es bei den kleineren  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen beobachtet werden kann.

Der Einsatz von  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kationen anstatt der früher verwendeten  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe in der Synthese von Zincophosphaten führt zu einigen bemerkenswerten strukturellen Unterschieden. So nimmt die Tendenz, hochkondensierte Phasen auszubilden, deutlich ab. Dies wird bei einem Vergleich mit den bekannten Zincophosphaten deutlich, die mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex als SDA dargestellt wurden. Es handelt sich dabei um das LMU-6,<sup>[24]</sup> die Verbindungen UH-3, UH-4 und UH-7,<sup>[35]</sup> sowie um ein von *Yu et al.*<sup>[58]</sup> und ein von *Wang et al.*<sup>[42]</sup> synthetisiertes Zincophosphat. Die Verbindungen zeichnen sich durch sehr starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen aus, die mitentscheidend dafür sind, dass sich teilweise hochkondensierte Wirtgerüste um die Komplexkationen bilden. So besteht das LMU-6 aus einer Schichtstruktur; zwischen die Schichten sind die  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kationen als  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformere eingelagert.<sup>[24]</sup> Die Schichten sind über  $\text{P}-\text{O}^-\cdots\text{HO}$ -Bindungen miteinander verknüpft, so dass sich zwischen ihnen starke Wechselwirkungen ergeben und die Komplexe in kanalartigen Hohlräumen eingelagert sind. Beim UH-3 handelt es sich um eine Verbindung mit einer Raumnetzstruktur, der Komplex liegt in der  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ - bzw.  $\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ -Konformation vor.<sup>[35]</sup> Das UH-4 wiederum zeigt einen dem in dieser Arbeit synthetisierten UH-6 ähnlichen Kondensationsgrad. Es wird ebenso aus Zinkphosphatketten gebildet, die über die Cobaltkomplexe verknüpft sind.<sup>[35]</sup> Die Komplexe liegen in der  $\Delta_{\delta\lambda\lambda}$ - bzw.  $\Lambda_{\lambda\delta\delta}$ -Konformation vor. Das UH-7 ist ein Polymorph des UH-4 und weist nahezu die gleiche Topologie auf, in diesem Fall sind allerdings die  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformere des Komplexes in der Struktur vorhanden.<sup>[35]</sup> In dem von *Yu et al.* synthetisierten Zincophosphat liegen Zinkphosphatschichten vor, die über Chloridanionen miteinander verbunden sind. In den Kanälen sind die Cobaltkomplexe als  $\Delta_{\lambda\delta\delta}$ - und  $\Lambda_{\delta\lambda\lambda}$ -Konformere eingelagert.<sup>[58]</sup> Das von *Wang et al.* dargestellte Zincophosphat besteht aus einer Raumnetzstruktur, in der die Cobaltkomplexe in der  $\Delta_{\lambda\lambda\delta}$ - bzw.  $\Lambda_{\delta\delta\lambda}$ -Konformation die kanalartigen Hohlräume besetzen.<sup>[42]</sup>

Demgegenüber findet im UH-6 – ebenso wie in dem eng verwandten UH-10 – zwar ein stark strukturdirigierender Effekt durch die primäre Aminogruppe statt, dieser verhindert gleichzeitig aber eine Kondensation der Zinkphosphatketten bzw. unterstützt einen Kettenverlauf entlang der *en*-Einheiten

und der primären Aminogruppen (vgl. Kapitel 4.1 und Kapitel 4.4.1). Stellt man die Zincophosphate UH-6 und UH-10 den im vorherigen Absatz beschriebenen Zincophosphaten gegenüber, so fällt auf, dass mit den  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexen insgesamt weniger strukturell unterschiedliche Zincophosphate darzustellen sind. Dies ist vor allem durch die starre Struktur der Käfigkomplexe bedingt. Diese liegen unter den Synthesebedingungen nur in Form der  $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ - bzw.  $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformere vor, während sich für das  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kation in dieser Hinsicht eine größere Flexibilität ergibt, zumal die einzelnen Konformere in der Reaktionslösung im ständigen Gleichgewicht stehen und damit sofort für entsprechende Wechselwirkungen mit den anorganischen Precursoren zur Verfügung stehen. Auf die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Komplexarten, die letztlich für die ungleiche Vielfalt der Konformere in den Metallophosphaten mitentscheidend ist, wird weiter unten eingegangen.

Aus der Literatur sind noch weitere Metallophosphate bekannt, die mit dem  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kation synthetisiert wurden, allen voran eine große Anzahl an Alumophosphaten.<sup>[31-33, 71, 131]</sup> Diese zeigen generell die Tendenz zur Bildung von schicht- oder kettenartigen Strukturen, während bis jetzt keine Raumnetzstruktur bekannt ist, in die der  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplex eingebaut wäre. Hier macht sich der Effekt bemerkbar, dass die Kondensation des Aluminiumphosphatgerüsts zu einer elektrisch neutralen Struktur führen würde, die keine attraktiven Wechselwirkungen mit den hochgeladenen Cobaltkomplexen eingehen würde. Aus diesem Grund findet in diesen Verbindungen eine Separation der Wirtstruktur und der Cobaltkomplexe statt, die sich in der Bildung von Schichten oder Ketten äußert, die nur noch über terminale  $\text{P}-\text{O}^-$ -Gruppen negative Ladungen tragen. Interessanterweise scheint sich in einigen Alumophosphaten der chirale Charakter der  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexe auf die Aluminiumphosphatschichten und die Gesamtstruktur zu übertragen.<sup>[31, 32]</sup> Dieses Verhalten kann für das Alumophosphat UH-12 mit dem  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex ebenfalls beobachtet werden, die Wechselwirkung zwischen Wirtstruktur und Gast ist dabei insgesamt schwächer ausgeprägt als im Zincophosphat UH-6 (vgl. Kapitel 4.6.1). Nur ein Teil der potentiellen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen des Cobaltkomplexes und den Gerüstsauerstoffatomen wird ausgebildet und es resultiert eine Bildung von Aluminiumphosphatschichten, die als makroanionische Gegenionen der eingelagerten Cobaltkomplexe auftreten. Die Schichten sind

chiral aufgebaut, wobei die Wechselwirkungen mit dem SDA wahrscheinlich einen gewissen Anteil an diesem Phänomen besitzen. Dies kann vor dem Hintergrund gesehen werden, dass der Cobaltkomplex in einer leichten Vertiefung der Aluminiumphosphatschicht liegt und somit seine chirale Struktur auf seine direkte Umgebung übertragen kann (vgl. Kapitel 4.6.1, Abbildung 4.126). Für die Gesamtstruktur der anorganischen Schicht, die vor allem durch die interessanten Baueinheiten des Propellermotivs und eines unterbrochenen  $[4^6]$ -Käfigs charakterisiert wird, werden allerdings noch andere Reaktionsmechanismen verantwortlich sein.

Die eingesetzten *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Metallkomplexe weisen, wie oben bereits erwähnt, in allen Metallophosphaten die gleichen Konformationen auf. Obwohl die *ob*-Konformation der *en*-Einheiten durchaus in einigen *Sarcophagin*-Komplexsalzen beobachtet werden kann,<sup>[102, 103]</sup> liegen die Kationen in den Metallophosphaten ausschließlich in der *lel*<sub>3</sub>-Konformation vor. Damit unterscheiden sich die in die Metallophosphate eingebauten Käfigkomplexe ebenfalls deutlich von den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen, die auch in *ob*-Konformationen, wie sie in den oben erwähnten, aus der Literatur bekannten Zincophosphaten auftreten, zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Bei den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen entfallen zum einen die sterischen Hindernisse durch die Methylengruppen der Überkappung, bei der eine *ob*-Konformation energetisch weniger günstig wäre, zum anderen besitzen sie aufgrund der Aminogruppen, die zwei Wasserstoffatome besitzen, eine vielfach höhere Möglichkeit zur Wechselwirkung mit Sauerstoffatomen, so dass auch andere Konformationen als die *lel*<sub>3</sub>-Konformation stabilisiert werden. Die unterschiedlich stark ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Isomeren von  $[\text{CoN}_6]^{3+}$ -Komplexen wie  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  oder  $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$  und Phosphatanionen macht man sich auch bei der Trennung verschiedener Stereoisomere zunutze. Da sich aufgrund ihrer unterschiedlichen absoluten Strukturen verschieden stark ausgeprägte sterische Hindernisse ergeben, führt dies zu unterschiedlichen Möglichkeiten, mit den Gegenanionen Wechselwirkungen einzugehen.<sup>[132]</sup>

Die hohe Anzahl an  $\text{NH}_2$ -Gruppen, die sich in den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen in dem Bereich um das Zentralkation konzentrieren, scheint ein wesentlicher Grund dafür zu sein, dass in den bekannten Zincophosphaten tendenziell eine Wechselwirkung mit dem Wirtgerüst um das gesamte SDA herum erfolgt und

eher hochkondensierte Strukturen resultieren, bei denen die Cobaltkomplexe in Kanalsysteme eingelagert vorliegen. Im  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex führt die partielle Substitution der Wasserstoffatome durch die überlappenden Methylengruppen zu geringeren Möglichkeiten für die sekundären Aminogruppen, mit anorganischen Precursoren in Wechselwirkung zu treten. Hier ist vergleichend die Struktur des Zinkzincophosphats UH-11 zu nennen, bei der der  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Komplex in einem käfigartigen Hohlraum positioniert ist, und die Verknüpfung der anorganischen Gerüstkomponenten auch um die Überlappung mit der primären Aminogruppe erfolgt. Dies lässt den Schluss zu, dass im Falle der *Sarcophagin*-Komplexe winzige Unterschiede der Komplexeigenschaften wie Oxidationsstufe des Zentralkations oder Abweichungen in der absoluten Ligandenstruktur entscheidenden Einfluss nehmen, welche Wirtgerüsttopologie des Wirtgerüsts generiert wird. Obwohl die ausschließlich auftretende  $lel_3$ -Konformation der *Sarcophagin*-Komplexe die Vielfalt an Metallophosphaten insgesamt einschränkt, besteht ein wesentlicher Vorteil gegenüber den Zincophosphaten mit eingelagerten  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen darin, dass unter Reaktionsbedingungen keine Umlagerungen zwischen den Konformeren ablaufen. Somit kann der Einfluss der Reaktionstemperatur, die insbesondere die Gleichgewichtseinstellung zwischen Konformeren fördern würde, auf die Konformation des SDAs vernachlässigt werden, was letztendlich eine geringere Empfindlichkeit der Reaktionssysteme in Bezug auf thermische Schwankungen bedeutet.

Die Annahme, dass allein auf der Überlappung im  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex bestehende sterische Hindernisse dafür verantwortlich sind, dass eine Verknüpfung der anorganischen Gerüstkomponenten um den Komplex verhindert wird, kann eher ausgeschlossen werden, wie ein Vergleich mit der Raumnetzstruktur des UH-8 zeigt (Abbildung 5.1). Hier weist die tertiäre Aminogruppe des  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ -Kations keine besonders starke Tendenz zu Wechselwirkungen mit Sauerstoffatomen des Gerüsts auf. Dadurch kann ein Kristallwachstum kaum durch die Funktionalität der Überlappung gefördert oder gestört werden. Die sterisch anspruchsvolle Überlappung behindert eine Kondensation um den gesamten Komplex herum aber auch nicht. Dagegen scheint die Überlappung des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  im UH-6 eher aufgrund der Funktionalität der primären Aminogruppe eine Kondensation zu behindern. Diese fixiert die Sauerstoffatome der Wirtstruktur über Wasserstoffbrückenbindungen – und damit letztlich auch die zugehörigen Phosphatgruppen – in



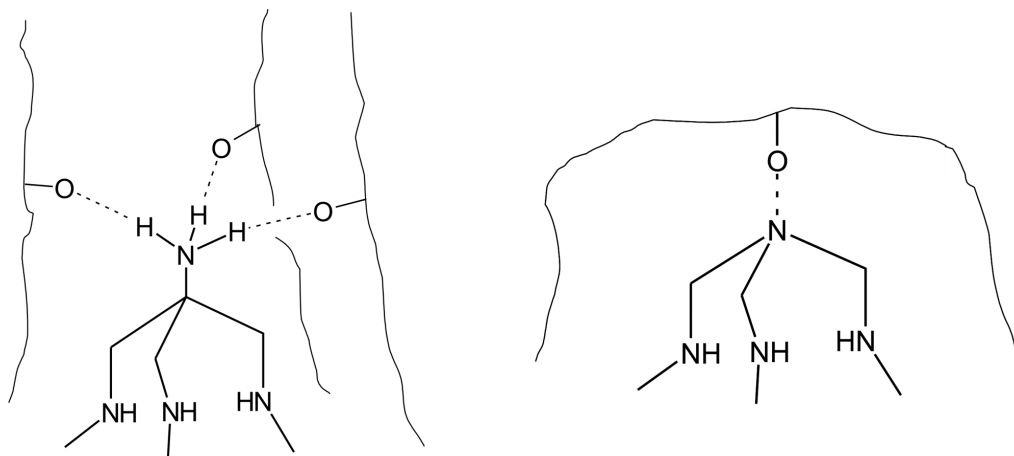


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung der Umgebungen der Überkappungen des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  im UH-6 (links) und des  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  im UH-8.

einer Weise, dass eine weitergehende Kondensation um die Überkappung räumlich nicht mehr möglich ist, stattdessen findet eine Kondensation zu Zinkphosphatketten statt. Letztendlich könnte der Einsatz von  $[\text{Co}(\text{sar})]^{3+}$ - oder  $[\text{Co}\{(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{5+}$ -Komplexen (Abbildung 5.2) als SDAs weiteren Aufschluss darüber geben, ob die Tatsache, dass kaum eine Kondensation um die primären Aminogruppen herum erfolgt, an ihrer Funktionalität oder ihrem sterischen Einfluss liegt. Der  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Komplex zeigt einen anderen Effekt, im Zinkzincophosphat UH-11 erfolgt eine Kondensation um die primären Aminogruppen, es resultiert eine dem UH-13 isotype Wirtstruktur, wobei auch im UH-13 eine Überkappung des  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexes stattfindet, die allerdings die einzige Ausnahme von allen in dieser

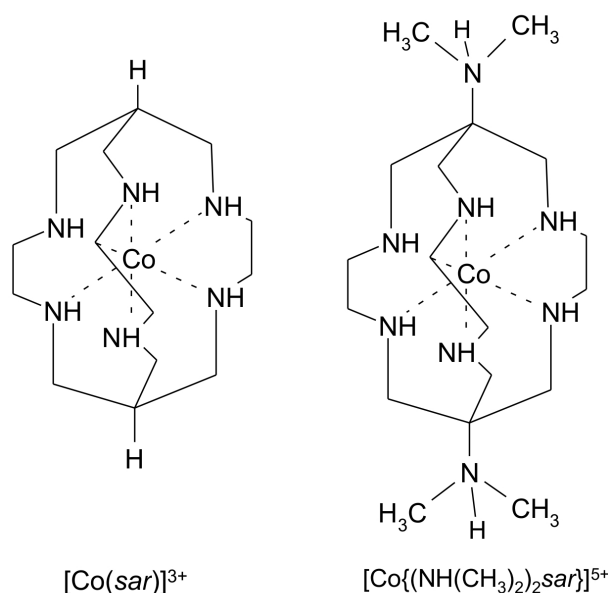


Abbildung 5.2 Schematische Darstellung der Komplexe  $[\text{Co}(\text{sar})]^{3+}$  und  $[\text{Co}\{(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{5+}$ .

Arbeit synthetisierten Metallophosphate mit eingelagerten  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplexen darstellt. Um den generellen Einfluss des käfigartigen Nickelkomplexes auf die Wirtstrukturen von Metallophosphaten genauer festzulegen, müssten noch weitere Verbindungen synthetisiert werden, wie dies für den  $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Komplex im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

Als ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass sich die eingesetzten Käfigkomplexe nur in geringem Maße an das sie umgebende Wirtgerüst angepasst haben. Lediglich in den Verbindungen UH-11 und UH-13 konnten merkliche Abweichungen der Torsionswinkel  $\phi$  von jenen Werten der reinen Komplexchloride beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.5.1 und Kapitel 4.7.1). Hier sind die Komplexkationen in Hohlräumen eingelagert und müssen sich daher eher dem umgebenden Wirtgerüst anpassen. In allen anderen Verbindungen hat dagegen keine signifikante Verzerrung stattgefunden. Dies macht deutlich, dass die Komplexe stabil genug sind, um ihre Gerüstgeometrie weitgehend beibehalten und daher als besonders starre SDAs angesehen werden zu können. Die durch den Austausch des Zentralkations im gewissen Rahmen steuerbaren Ausrichtungen der N–H-Bindungen können in der Konsequenz zu ungleichen Wirt-Gast-Wechselwirkungen und letztendlich zu völlig unterschiedlichen Metallophosphaten führen, wie ein Vergleich von UH-6 und UH-11 deutlich macht.

### 5.3 Symmetrietransfer vom Wirt auf den Gast

Frühere Arbeiten in unserem Arbeitskreis haben sich mit dem Einsatz von aminhaltigen Cobaltkomplexen in der Synthese von mikroporösen Zinco-phosphaten beschäftigt.<sup>[24, 35]</sup> Dies geschah auch vor dem Hintergrund, weitere Einblicke in die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Metallophosphaten zu erhalten. Dies sollte sich womöglich in der Übertragung gewisser Symmetrieelemente vom SDA auf die Wirtstruktur äußern. Für diese Untersuchungen eignen sich die aminhaltigen Cobaltkomplexe besonders, da sie aufgrund der Koordination der Aminogruppen an das Zentralkation eine relativ starre Struktur aufweisen, die sich auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen nicht allzu sehr ändern sollte, so dass ein Transfer von Symmetrieeigenschaften über Wasserstoffbrückenbindungen, die von den Aminogruppen zum Gerüst ausgebildet werden, gezielt möglich wäre. Obwohl dieser Transfer auch

bereits für einige Verbindungen beobachtet werden konnte,<sup>[24]</sup> ließ sich daraus kein allgemein gültiger Trend ablesen.

Auch in dieser Arbeit kann ein Symmetrietransfer vom SDA auf die Wirtstruktur nur partiell beobachtet werden. Im UH-6, UH-10 und UH-12 beeinflusst die chirale Komplexstruktur die Umgebung im Wirtgerüst. In der Konsequenz resultieren so chirale Gerüsttopologien. Die dreizählige Drehachse im UH-12 kann dagegen nicht als Symmetrieübertrag vom Cobaltkomplex auf die Wirtstruktur angesehen werden, da dieser auf keiner speziellen Lage liegt. In den Verbindungen UH-8 und UH-9 liegt der Komplex ebenfalls auf keiner speziellen Lage, es handelt sich um triklinen Kristallsysteme ohne jegliche weiteren Symmetrieeigenschaften außer dem Inversionszentrum. In den beiden isotypen Verbindungen UH-11 und UH-13 wiederum erfolgt eine Übertragung der dreizähligen Drehachse vom SDA auf die Wirtstruktur. Es lässt sich damit zusammenfassen, dass ein gezielter Symmetrietransfer nicht möglich ist. Dieser hängt offensichtlich stark und in unbekannter Weise von den Reaktionsbedingungen ab. Damit kann für die in dieser Arbeit dargestellten Metallophosphate das gleiche Fazit gezogen werden wie für die Strukturen, die mit  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen synthetisiert wurden. Hier kann durch die viel deutlicher ausgeprägte Wechselwirkung mit dem Wirtgerüst zwar in vielen Fällen ein Symmetrietransfer beobachtet werden, so z.B. im LMU-6,<sup>[24]</sup> in dem von *Wang et al.* synthetisierten Zincophosphat<sup>[42]</sup> oder dem Alumophosphat, das *Gray et al.* dargestellt haben,<sup>[31]</sup> allerdings handelt es sich dabei um kein allgemein auftretendes Phänomen. Verglichen mit den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen bieten die *Sarcophagin*-Komplexe allerdings bessere Voraussetzungen, ihre Chiralität auf die Umgebung des Wirtgerüsts zu übertragen, vor allem, wenn der Komplex in der strukturdirigierenden Synthese enantiomerenrein eingesetzt wird. Da eine Racemisierung der Käfigkomplexe unter nicht allzu drastischen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden kann, können so auch nur zeotype Verbindungen synthetisiert werden, in denen der Komplex ebenfalls enantiomerenrein eingelagert ist. Das bedeutet letztendlich die gezielte Bildung chiraler Gesamtstrukturen. Dies wurde durch die Synthese des UH-6 mit enantiomerenreinem  $\Delta$ - $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$  in dieser Arbeit belegt (vgl. Kapitel 4.8). Die Stabilität des Komplexes unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen konnte bewiesen werden, indem der Komplex nachträglich aus dem UH-6 isoliert wurde und eine Messung des optischen Drehwertes

durchgeführt wurde. Die geringe Abweichung des gemessenen Drehwertes vom Literaturwert unterstreicht die Stabilität gegenüber Racemisierungen zumindest unter den Bedingungen einer typischen Zincophosphatsynthese und lässt einen Einsatz unter drastischeren Bedingungen als viel versprechend erscheinen.

### 5.4 Betrachtung der unterschiedlichen Topologien

Mit den Käfigkomplexen konnten Metallophosphate mit unterschiedlichsten Topologien synthetisiert werden. Die Kristallstrukturen sind in Abbildung 5.3 gegenübergestellt. An dieser Stelle soll eine vergleichende Betrachtung der Topologien und kleinsten Baueinheiten folgen. Grundlegend lässt sich feststellen, dass die einzelnen Wirtstrukturen verschiedene Baueinheiten aufweisen, die sich bereits in anderen Metallophosphaten wieder finden. Sie sind in Abbildung 5.4 (S. 264) dargestellt. Alle in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen besitzen als kleinste Baueinheiten Viererringe aus Metall- und Phosphoratomen und reihen sich damit in die Gruppe der bisher synthetisierten zeotypen Verbindungen ein. Die unterschiedlichen Verknüpfungsmuster der Viererringe führen zur Bildung von größeren Baueinheiten, von denen in dieser Arbeit die propellerartige Einheit und die hexagonalen Prismen als wichtigste Vertreter zu nennen sind. Die erstgenannte tritt in den Zincophosphaten UH-6 und UH-10 sowie dem Alumophosphat UH-12 auf. Sie ist ebenso in einigen zeotypen Verbindungen vertreten.<sup>[133-137]</sup> Hexagonale Prismen sind in den isotypen Verbindungen UH-11 und UH-13 zu finden. Hier ist die Ähnlichkeit zum Chabazittyp zu erwähnen.<sup>[138]</sup> Daneben führen die Verknüpfungen der Viererringe in einigen Verbindungen zu kettenartigen Elementen, wie sie neben dem Wirtgerüst des UH-12 auch im Zincophosphat UH-8 und Zincoalumophosphat UH-9 beobachtet werden. Im UH-9 resultiert die Kondensation der Ketten in Schichten mit verwandter Struktur zum Gismondintyp. Ähnliche Strukturen wurden auch in anderen Metallophosphaten beobachtet.<sup>[136, 139-141]</sup> Die Struktur des UH-12 weist darüber hinaus starke Ähnlichkeit mit anderen schichtartigen Alumophosphaten auf, in denen zwar die unterbrochenen  $[4^6]$ -Käfige, allerdings nicht die Propeller-einheiten auftreten.<sup>[123, 124, 142]</sup>

Bei der Synthese der Metallophosphate zeigt sich gegenüber reinen Zeolithen auch die Möglichkeit der Erweiterung der Koordinationsverhältnisse. Dies wird in den Verbindungen UH-11 und UH-13 deutlich, in denen ein Teil

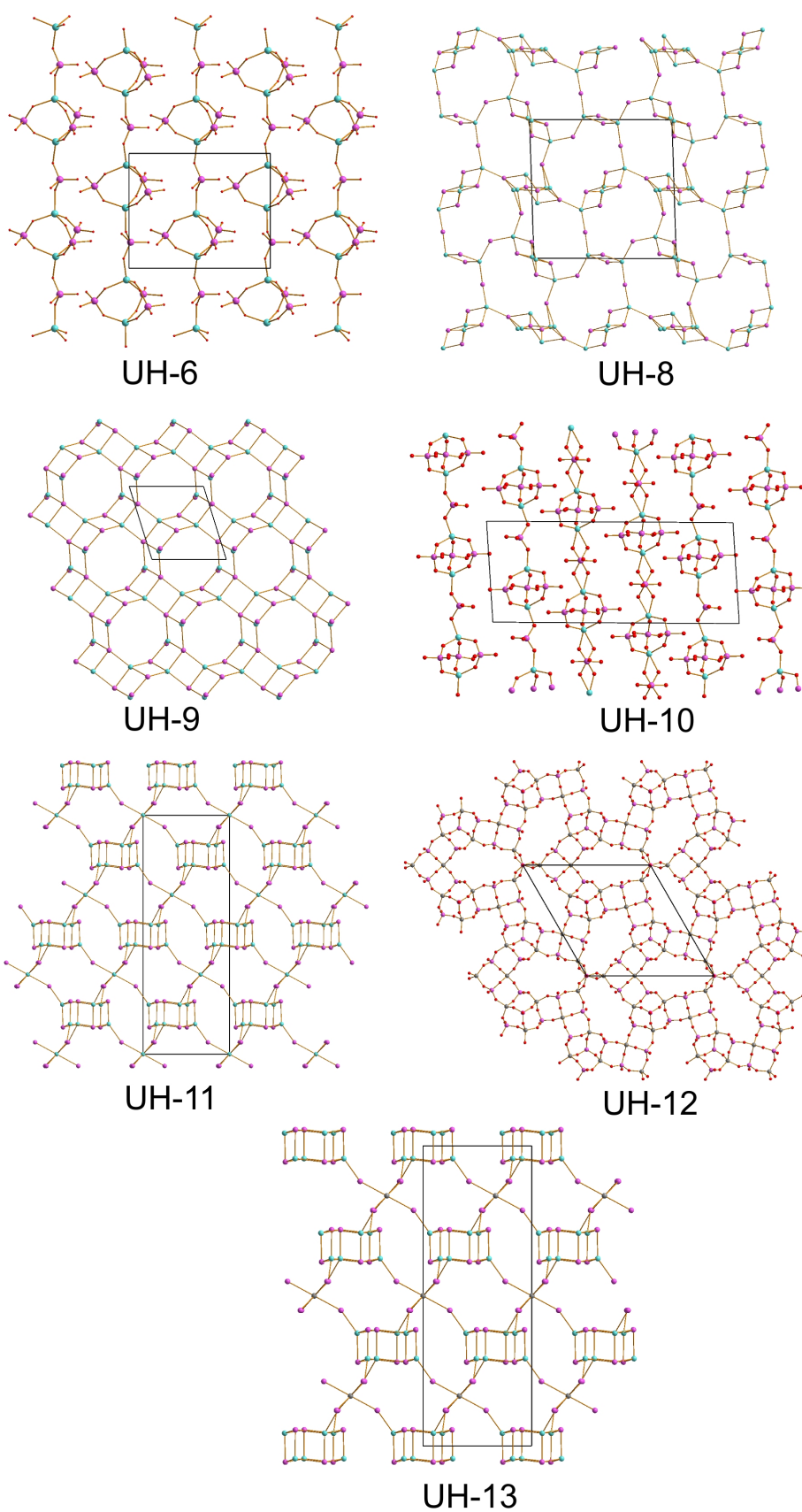


Abbildung 5.3 Kristallstrukturen der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate.

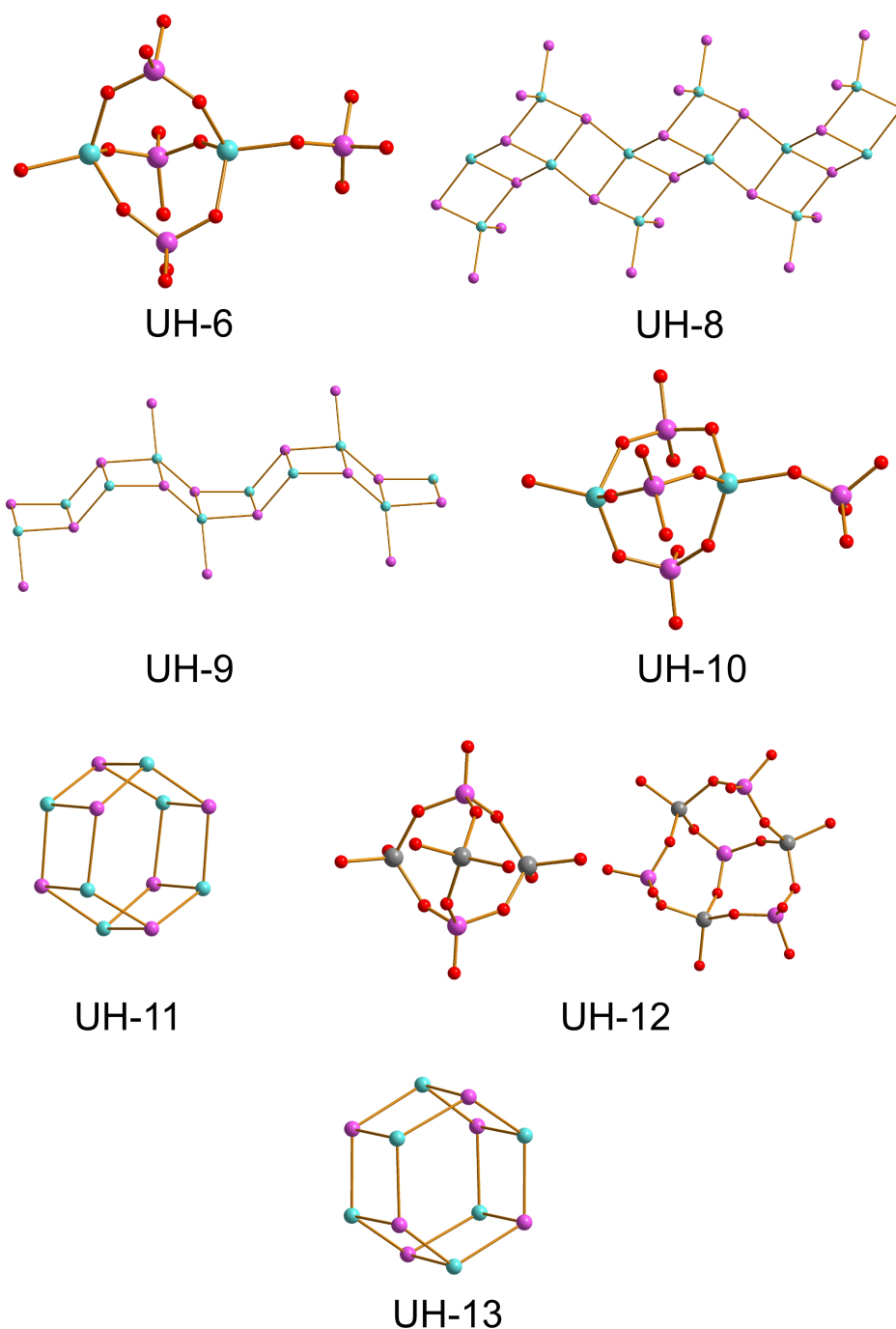


Abbildung 5.4 Baueinheiten der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate.

der Zink- bzw. Aluminiumatome eine oktaedrische Koordination aufweist. Dies ist in zeotypen Strukturen ein eher ungewöhnliches Verknüpfungsmuster, das lediglich in einer geringen Anzahl von Metallophosphaten beobachtet wird.<sup>[9, 10]</sup> Ein Trend, nach dem die Bildung bestimmter Baueinheiten gesteuert wird, konnte in dieser Arbeit nicht ausgemacht werden. Generell wird aber deutlich, dass für die Bildung der entsprechenden Metallophosphate eine starke Wirt-Gast-Wechselwirkung verantwortlich ist, die sich in den meist

kurzen N–H···O-Abständen ausdrückt. Über die Aminogruppen kann zunächst eine Koordination von Phosphatgruppen an das SDA stattfinden. Es ist allerdings unklar, ob das SDA mit einfachen Precursoren wie isolierten Phosphatanionen oder mit bereits teilweise kondensierten Baueinheiten wie Viererringen oder hexagonalen Prismen in Wechselwirkung tritt. Das häufige Auftreten z.B. der Propellereinheiten oder hexagonalen Prismen in Verbindungen, die unter nicht vergleichbaren Bedingungen oder in Systemen unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert wurden, lässt allerdings die Vermutung zu, dass die Kondensation zu diesen größeren Baueinheiten in vielen Fällen bereits vor der Wechselwirkung mit den SDAs eingesetzt haben könnte. Durch die Fixierung der anorganischen Gerüstkomponenten um das SDA erfolgt nun eine fortschreitende Kondensation, die letztendlich zur Kristallisation des Metallophosphats führt. Ein Vergleich des Zincophosphats UH-6 mit dem Aluminiumzincophosphat UH-13 zeigt, dass unter leicht veränderten Reaktionsbedingungen Wechselwirkungen zu verschiedenen Baueinheiten auftreten können. So wird im UH-6 die propellerartige Einheit in das Gerüst eingebaut, wobei sie auch Wechselwirkungen mit dem  $[\text{Co}(\text{diAMHsar})]^{5+}$ -Kation eingeht. Im UH-13 dagegen wird das Wirtgerüst durch das hexagonale Prisma aufgebaut. Eine Kondensation wird hier durch die Verknüpfung der Prismen über Phosphatgruppen und einen  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder ermöglicht. Interessanterweise konnte in keinem einzigen Ansatz zur Synthese des UH-6 eine vergleichbare Struktur identifiziert werden, während dies im Falle des  $[\text{Ni}(\text{diAMsar})]^{2+}$ -Kations mit der Bildung des Zinkzincophosphats UH-11 gelungen war. Eine Erklärung für diese Tatsache kann darin liegen, dass eine dem UH-13 entsprechende Kondensation von hexagonalen Prismen über die im Vergleich zu  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern voluminöseren  $[\text{ZnO}_6]$ -Oktaeder eine zu geringe Wechselwirkung mit dem SDA zur Folge hätte, so dass stattdessen die Bildung des UH-6 thermodynamisch begünstigt ist. Dies wird im UH-6 auch durch die hohe Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen SDA und Wirtgerüst sowie zwischen den Zinkphosphatketten untereinander deutlich.

Ein weiterer Aspekt ist der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Topologien der Metallophosphate. Wie *Rao et al.* gezeigt haben, kann durch die Deprotonierung von terminalen Phosphatgruppen eine weitergehende Kondensation des Metallphosphatgerüsts stattfinden.<sup>[49]</sup> Der Kondensationsgrad wird auch bei den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen im

gewissen Rahmen durch den pH-Wert des Synthesegels beeinflusst.

Die Phosphoratome als Tetraederzentren können auch als so genannte Q-Zentren beschrieben werden, wobei eine hochgestellte Zahl angibt, mit wie vielen weiteren Tetraederzentren eine direkte Verknüpfung erfolgt. So sind  $Q^4$ -Zentren über vier weitere Tetraeder vollständig in die Struktur eingebunden, während z. B.  $Q^2$ -Zentren zwei terminale Sauerstoffatome besitzen. In dieser Arbeit sollen als benachbarte Zentren auch die vorliegenden Oktaederzentren berücksichtigt werden.

In der Wirtstruktur des Zincophosphats UH-6 wird eine hohe Anzahl von  $[HPO_4]$ -Gruppen beobachtet, die in dem leicht sauren Medium (pH-Wert 4-5) stabilisiert werden. Alle diese Phosphatgruppen sind außerdem nur mit je zwei Zinkatomen verbunden, so dass hier vier  $Q^2$ -Zentren vorliegen. Diese Struktur wird aber auch bei einem höheren pH-Wert von 5-6 stabilisiert, wie sich bei der Synthese des UH-10 gezeigt hat. Im UH-8, das ebenfalls bei einem pH-Wert von 4-5 synthetisiert wurde, weisen zwar einige Phosphatgruppen einen höheren Kondensationsgrad auf – es liegen  $Q^3$ -Zentren neben  $Q^2$ -Zentren vor –, allerdings sind die meisten Phosphatgruppen noch zusätzlich protoniert. Hierin ähnelt das UH-8 wiederum dem UH-6, das ebenfalls einen hohen Protonierungsgrad aufweist. Auch im Zinkzincophosphat UH-11 sind alle Phosphatgruppen protoniert, weisen allerdings bereits einen im Vergleich zum UH-6 höheren Kondensationsgrad auf, der in der Bildung einer Raumnetzstruktur resultiert. Der einzige Unterschied zur UH-6-Synthese liegt in der Ladung des Zentralkations. So wird die positive Ladung des  $[Co(diAMsar)]^{3+}$  nach dem Anionenaustausch und vor der Zugabe der anderen Reaktionspartner durch drei Hydroxidationen, die des  $[Ni(diAMsar)]^{2+}$  durch zwei Hydroxidationen ausgeglichen. Bei der hohen Verdünnung der Synthesemischungen hat dies allerdings keinen merklichen Einfluss auf den pH-Wert, wie es auch in Kapitel 3.4.7 beschrieben wird. Er beträgt in beiden Fällen ca. 4-5. Außerdem sollte aufgrund der geringeren Ausgangskonzentration an Hydroxidationen in der UH-11-Synthese auch ein etwas geringerer pH-Wert vorliegen, was gegen einen höheren Kondensationsgrad sprechen würde. Hier spielen wahrscheinlich noch andere Faktoren wie die Geometrie des  $[Ni(diAMsar)]^{2+}$ -Komplexes eine Rolle, die die Bildung des höherkondensierten Gerüsts des UH-11 begünstigen.

Für die Synthesen der Verbindungen UH-9, UH-12 und UH-13 wurde das als Zinkquelle eingesetzte  $ZnCl_2$  ganz oder teilweise gegen eine



entsprechende Aluminiumquelle ausgetauscht, die als Aluminiumisopropylat eingesetzt wurde. Sowohl Zink- als auch Aluminiumkationen reagieren während der Hydrolyse sauer. Im Falle des eingesetzten Aluminiumisopropylats werden zudem auch Isopropylatanionen freigesetzt, die einen leicht basischen Charakter aufweisen und dadurch den sauren Charakter des Aluminiumkations bis zu einem gewissen Grad reduzieren. Konsequenterweise wurde im Synthesegel des UH-9 ein höherer pH-Wert gemessen, der um 6 lag, während dieser Wert bei der UH-6-Synthese üblicherweise 4-5 betrug. Im UH-9 liegt zum einen eine einfach protonierte terminale Phosphatgruppe vor, ansonsten wird das schichtartige Metallphosphatgerüst aus einer unprotonierten dreifach verknüpften Phosphatgruppe und einer vierfach verknüpften Phosphatgruppe aufgebaut, was einen Hinweis auf einen höheren Kondensationsgrad in Abhängigkeit eines steigenden pH-Werts darstellt. Im UH-13, das bei dem Versuch anfiel, das Zincoalumophosphat UH-9 zu reproduzieren, liegt wiederum ein dem UH-11 vergleichbarer Kondensationsgrad vor, es liegen ein  $Q^2$ -Zentrum und ein  $Q^3$ -Zentrum vor, wobei jeweils ein terminales Sauerstoffatom protoniert ist. Der höchste pH-Wert der in dieser Arbeit durchgeführten Metallophosphatsynthesen lag mit einem Betrag von 7 bei der Synthese des UH-12 vor. Die vier Phosphatgruppen im Aluminiumphosphatgerüst sind alle dreifach verknüpft und liegen unprotoniert vor. Auch hier wird wie im UH-9 eine Schichtstruktur beobachtet.

Die Kondensations- und Protonierungsgrade der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate sind in Tabelle 5.1 (S. 268) aufgelistet. Insgesamt kann der Trend beobachtet werden, dass tendenziell mit steigendem pH-Wert zum einen der Kondensationsgrad der Verbindungen steigt. Parallel dazu nimmt die Zahl der protonierten Sauerstoffatome ab. Dies wird vor allem beim Wechsel vom Zinophosphat- ins Zincoalumophosphatssystem deutlich. Dieser Trend muss sicherlich unter gewissem Vorbehalt betrachtet werden, da z.B. das niedrigkondensierte UH-6 auch bei einem höheren pH-Wert als 4-5 stabilisiert wird, andererseits das UH-11 bei einem pH-Wert von 4-5 einen höheren Kondensationsgrad als das UH-6 aufweist. Hier spielen wahrscheinlich auch noch thermodynamische Aspekte wie die Stärke der Gitterenergie der jeweiligen Kristallstrukturen eine Rolle. Außerdem können sicherlich Unterschiede in den Bildungsmechanismen von Zinophosphaten und Alumophosphaten vorliegen.

## 5 Diskussion

Tabelle 5.1 Kondensations- und Protonierungsgrade der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate.

	pH	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	Dimensionalität der Wirtstruktur
UH-11	4		1 [H <sub>4/3</sub> PO <sub>4</sub> ]	1 [HPO <sub>4</sub> ]		3D
UH-6	4-5		3 [HPO <sub>4</sub> ], 1 [PO <sub>4</sub> ]			1D
UH-8	4-5		3 [HPO <sub>4</sub> ], 1 [H <sub>1/2</sub> PO <sub>4</sub> ]	4 [HPO <sub>4</sub> ], 1 [PO <sub>4</sub> ]		3D
UH-10	5-6		6 [HPO <sub>4</sub> ], 2 [PO <sub>4</sub> ]			1D
UH-9	6	1 [HPO <sub>4</sub> ]		1 [PO <sub>4</sub> ]	1 [PO <sub>4</sub> ]	2D
UH-13	6		1 [HPO <sub>4</sub> ]	1 [HPO <sub>4</sub> ]		3D
UH-12	7			4 [PO <sub>4</sub> ]		2D

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Topologien muss auch die Reaktionstemperatur berücksichtigt werden, die hier sicherlich genau wie der pH-Wert Einfluss auf den Kondensationsgrad nehmen kann. In der Zinco-phosphatsynthese des UH-6 hat sie dabei nur einen geringen Einfluss. Während bei 90 °C das UH-6 in hoher Reinheit dargestellt werden kann, führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150 °C zur Bildung des UH-10. Der Kondensationsgrad wird hier allerdings nicht erhöht, es findet stattdessen eine Abnahme der Symmetrie statt, die sich in einer fast doppelt so großen Elementarzelle wie im UH-6 äußert. Eine Erklärung für dieses Phänomen bietet die Entropie. Durch die niedrigere Symmetrie wird die Entropie der Kristallstruktur erhöht, wobei diese Tendenz generell durch Temperaturerhöhungen verstärkt wird.

Der Einsatz von käfigartigen Cobaltkomplexen in der Hydrothermalsynthese von silicatischen mikroporösen Strukturen war im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgreich. So konnten im Porosilsystem lediglich amorphe Produkte isoliert werden. Möglicherweise ist die geringe Flexibilität von Silicatgerüsten als eine Ursache zu sehen, dass eine Wechselwirkung zwischen dem relativ starren Cobaltkomplex und anorganischen Gerüstkomponenten nicht in der Bildung eines Porosils resultiert hat. Die partielle Substitution des Siliciums gegen Germanium und die dabei nachgewiesene unbekannte Phase können hier als ein erster Ansatz gesehen werden, durch Modifikationen eine flexiblere Wirtstruktur aufzubauen, in der eine Anpassung an die Geometrie des SDAs möglich ist.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Hydrothermalsynthesen zur Darstellung von Metallophosphaten der Elemente Zink und Aluminium durchgeführt. Als strukturdirigierende Agentien wurden dabei Komplexe der käfigartigen *Sarcophagin*- und *Sepulchrat*-Derivate eingesetzt. Sie sind eng mit den  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen verwandt, die bereits in mehreren Versuchen als SDA eingesetzt wurden und die Darstellung einer großen Anzahl an zeotypen Strukturen ermöglicht haben. Die in dieser Arbeit verwendeten Komplexe zeichnen sich allerdings zum einen durch zusätzliche Aminogruppen als auch durch ein relativ starres chirales Gerüst aus, das im Gegensatz zu den ebenfalls chiralen  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen unter nicht zu drastischen Bedingungen keinen Racemisierungsprozessen unterliegt. Außerdem weisen die Käfigkomplexe ein größeres Volumen auf, so dass sie prinzipiell zu zeotypen Strukturen mit größeren Hohlräumen führen sollten.

Es ist gelungen, eine Vielzahl von neuartigen Metallophosphaten zu synthetisieren, in denen die Komplexe unzersetzt eingelagert wurden. Obwohl in allen Strukturen Baueinheiten nachgewiesen werden konnten, die bereits aus anderen zeotypen Verbindungen bekannt sind, sind die Topologien in dieser Form noch in keiner weiteren Struktur beobachtet worden. Sie weisen höchstens strukturelle Ähnlichkeiten mit bekannten zeotypen Verbindungen wie dem Gismondin- oder Chabazittyp auf. Bemerkenswert sind die Koordinationsverhältnisse in den Verbindungen UH-11 und UH-13. Hier liegen  $[\text{ZnO}_6]$ - bzw.  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder vor, die in zeotypen Strukturen nur vereinzelt auftreten. Ansonsten weisen alle Metallophosphate Gerüsttopologien auf, die sich aus Viererringen der Metall- und Phosphoratome aufbauen, ein Bauelement, das sich in allen bekannten zeotypen Strukturen wieder findet.

Ein wichtiges Ergebnis der Arbeit ist, dass die Bildung der Metallophosphatstrukturen sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängt. Dies hat sich zum Beispiel an den Topologien des UH-9 und UH-13 gezeigt, die unter nahezu gleichen Bedingungen synthetisiert wurden, aber dennoch völlig unterschiedliche Gerüstzusammensetzungen aufweisen. Dies ist einerseits als Problem zu sehen, da schon geringe Abweichungen von der Synthesvorschrift die Darstellung gewünschter Metallophosphate verhindern können. Auf der anderen Seite bietet sich eine Anzahl von Möglichkeiten, durch

gezielte Modifizierungen der Vorschriften die entstehenden Gerüstgeometrien mit zu beeinflussen.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit bestand darin, die Eigenschaften der eingesetzten käfigartigen Komplexe, die sich vor allem durch die bereits erwähnte erhöhte Stabilität gegenüber Racemisierungen auszeichnen, gezielt für die Synthese von chiralen zeotypen Verbindungen zu nutzen. Es ist gelungen, mit den Metallophosphaten UH-6, UH-10 und UH-12 chirale Verbindungen zu synthetisieren, obwohl die Komplexe hierbei zunächst in Form ihres Racemats eingesetzt wurden und die Metallophosphate entsprechend in Form beider Enantiomere anfielen. Die Synthese des UH-6 mit enantiomerenreinem  $\Delta$ -[Co(diAMsar)]<sup>3+</sup> hat aber gezeigt, dass der Komplex unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in hohem Maße stabil gegenüber Racemisierungen ist. Es ist gelungen, UH-6 in weitgehend enantiomerenreiner Form zu synthetisieren. Der Nachweis der optischen Reinheit konnte durch nachträgliche Isolierung des [Co(diAMsar)]<sup>3+</sup>-Kations aus dem UH-6 erbracht werden. Da der Komplex die dabei teilweise vorherrschenden drastischen Bedingungen wie das Einengen in stark salzsaurer Lösung ohne merkliche Racemisierungsprozesse überstanden hat, sollte er auch stabil genug sein, um in weiteren Hydrothermalsynthesen bei höheren Temperaturen eingesetzt zu werden, als sie bei der Darstellung des UH-6 vorliegen. Damit könnte sich der Einsatz in chemischen Systemen wie z. B. den Alumosilicaten durchaus lohnen. Sollten sich hier ebenfalls chirale Strukturen ausbilden, die zudem calcinationsstabil wären, wäre man in der Lage, gezielt chirale zeotype Verbindungen zu synthetisieren, die vor allem im Bereich der enantioselektiven Katalyse von großem Interesse wären. Auch unter dem Gesichtspunkt der optischen Eigenschaften könnten sich potentielle Anwendungen, z. B. im Bereich der nicht-linearen Optik, ergeben.

Die Synthesen wurden auch vor dem Hintergrund durchgeführt, Unterschiede oder Ähnlichkeiten mit den Metallophosphaten zu überprüfen, die mit den verwandten [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexen dargestellt wurden. Diese zeichnen sich im Allgemeinen durch eine starke Wirt-Gast-Wechselwirkung aus, die sich sowohl in einer hohen Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen des SDAs und der Wirtstruktur als auch in einem teilweise zu beobachtenden Symmetrietransfer vom SDA auf die Wirtmatrix äußern. Auch in den in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind viele Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gast und Wirt ausgebildet,

allerdings konnte auch die Tendenz ausgemacht werden, dass zwischen den Komplexkationen Wechselwirkungen auftreten, wie dies im UH-9 und UH-12 beobachtet werden kann. Dabei werden zwischen den primären Aminogruppen entweder direkt oder über Kristallwassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Hier ist die strukturdirigierende Wirkung der primären Aminogruppen nur mäßig ausgeprägt und scheint vom pH-Wert des Synthesegels abzuhängen. Im Gegensatz zu den Zincophosphaten, die mit  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Komplexen synthetisiert wurden und weitgehend hochkondensierte Strukturen mit engen Kontakten zwischen SDA und Wirtgerüst aufweisen, wird dieser Trend bei den *Sarcophagin*-Komplexen nicht generell beobachtet. Stattdessen unterstützt die sensible Abhängigkeit des Protonierungsgrades der primären Aminogruppen vom pH-Wert die Bildung von Schichtstrukturen, bei denen die Komplexe nur partiell mit der Wirtstruktur wechselwirken. Außerdem kann als Ergebnis festgehalten werden, dass die eingesetzten Komplexe in den Metallophosphaten lediglich in Form des  $lel_3$ -Konformers auftreten, während sich in den Verbindungen, die mit  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  als SDA synthetisiert wurden, eine weitaus größere Anzahl an Konformationen des Komplexes zeigt, die letztlich auch für die strukturelle Vielfalt der Metallophosphate mit eingebauten  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kationen verantwortlich ist.

Ein Symmetrietransfer konnte ebenfalls nicht in allen Verbindungen beobachtet werden. Zwar kann im Falle des UH-6 und UH-10 davon gesprochen werden, dass die Chiralität des Komplexes auf die Umgebung übertragen wurde, was zur Bildung der azentrischen Strukturen führte. In den Verbindungen UH-11 und UH-13 wiederum wurde die dreizählige Drehachse des eingelagerten Komplexes auf das Wirtgerüst übertragen, während der chirale Charakter des Komplexes sich nicht in der Gesamtstruktur wieder findet. Somit kann zusammenfassend festgehalten werden, dass eine gezielte Übertragung von gewissen Symmetrieelementen vom SDA auf die Gerüststruktur nicht vorherzusagen ist, sondern stark von den gegebenen Reaktionsbedingungen abzuhängen scheint.

Ein Trend, der sich in den untersuchten Metallophosphaten abzeichnet, liegt in der zunehmenden Separation zwischen Gastmolekülen und der Wirtstruktur mit steigendem pH-Wert der Synthesegale. Dies unterstreicht die Annahme von *Rao et al.*, nach der eine Deprotonierung von terminalen Phosphatgruppen eine fortschreitende Kondensation einleitet.<sup>[49]</sup> In den in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphaten äußert sich dies in einer

zunehmenden Bildung von Metallphosphatschichten, während die Komplexe diese von beiden Seiten umschließen, so dass sich der Eindruck einer Sandwich-Struktur ergibt. Diese Tendenz zur verstärkten Kondensation alleine mit der pH-Wertänderung zu erklären, muss in den hier verglichenen Verbindungen sicherlich mit gewissem Vorbehalt geschehen, da sich die Verbindungen auch in ihrer chemischen Zusammensetzung voneinander unterscheiden. Es wäre daher für die Zukunft noch von Interesse, den pH-Wert in bestimmten Synthesegelen zu variieren, um zu untersuchen, ob diese Tendenz innerhalb eines bestimmten chemischen Systems ebenfalls beobachtet werden kann. Hierfür wäre die Struktur des niedrigkondensierten UH-6 ein gutes Forschungsobjekt, das eine Vielzahl an Hydroxygruppen im Wirtgerüst aufweist. Im Falle der Schichtstruktur des Alumophosphats UH-12 könnte eine Erhöhung des pH-Werts u. U. zu einer Raumnetzstruktur führen, die auf ihre Calcinationsstabilität untersucht werden könnte und sich gegebenenfalls für Anwendungen im Bereich der Katalyse eignen würde.

Die in Kapitel 3.5 behandelten Hydrothermalsynthesen, bei denen zum einen die Metallkomplexe modifiziert, andererseits auch andere Systeme wie jenes der Porosile oder Germanosilicate untersucht wurden, geben Grund zur Annahme, dass die *Sarcophagin*-Komplexe auch noch Potential als SDA für weitere zeotype Strukturen aufweisen können. Vor allem die bemerkenswerte thermische Stabilität erlaubt es, in Systemen zu arbeiten, in denen andere Metallkomplexe und organische Amine bereits starken Zersetzungsprozessen unterliegen. Auch die Möglichkeiten, die *Sarcophagin*-Komplexe mit weiteren funktionellen Gruppen wie z.B. Carboxylgruppen<sup>[107]</sup> zu versehen oder Derivate zu synthetisieren, in denen die Methylengruppen der *en*-Einheiten durch sterisch anspruchsvolle Cyclohexylgruppen substituiert sind,<sup>[143]</sup> bieten weitere Anknüpfungspunkte für die erfolgreiche Synthese neuer zeotypen Strukturen.

## Literaturverzeichnis

- [1] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 756-768.
- [2] A. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268-3292.
- [3] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146-1147.
- [4] S.B. Harmon, S.C. Sevov, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3020-3023.
- [5] K.O. Kongshaug, H. Fjellvåg, K.P. Lillerud, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 3119-3123.
- [6] S. Mandal, S. Natarajan, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, 2, 665-673.
- [7] S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1390-1395.
- [8] S. Neeraj, C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 814-820.
- [9] S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 417-422.
- [10] A.A. Ayi, A. Choudhury, S. Natarajan, S. Neeraj, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1181-1191.
- [11] H. Gies, B. Marler, U. Werthmann, in: *Molecular Sieves, Vol. 1*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **1998**, S. 35-64.
- [12] M.A. Camblor, L.A. Villaescusa, M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, **1999**, 9, 59-76.
- [13] H. Kessler, J. Patarin, C. Schott-Darie, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 85, 75-113.
- [14] M. Dan, D. Udayakumar, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, **2003**, 2212-2213.
- [15] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature*, **2002**, 418, 514-517.
- [16] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Nature*, **1999**, 398, 227-230.
- [17] J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3588-3628.
- [18] J.M. Thomas, R. Raja, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 551-560.
- [19] M. Dugal, G. Sankar, R. Raja, J.M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2310-2313.
- [20] R. Raja, G. Sankar, J.M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11926-11927.
- [21] J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, J. Richter-Mendau, L. Werner, B. Zibrowius, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 273-276.

- [22] G. Reck, F. Marlow, J. Kornatowski, J. Caro, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1698-1704.
- [23] N.J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 21-38.
- [24] C. Panz, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **1999**.
- [25] F. Marlow, G. van de Goor, P. Behrens, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 238-241.
- [26] F. Schüth, *Chem. unserer Zeit*, **1995**, 42-52.
- [27] J. Caro, F. Marlow, M. Wübbenhorst, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 413-416.
- [28] Z.-E. Lin, Y.-W. Yao, J. Zhang, G.-Y. Wang, *Dalton Trans.*, **2002**, 4527-4528.
- [29] I. Boy, F. Stowasser, G. Schäfer, R. Kniep, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 834-839.
- [30] W.T. Harrison, T.E. Gier, G.D. Stucky, R.W. Broach, R.A. Bedard, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 145-151.
- [31] M.J. Gray, J.D. Jasper, A.P. Wilkinson, J.C. Hanson, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 976-980.
- [32] K. Morgan, G. Gainsford, N. Milestone, *Chem. Commun.*, **1995**, 425-426.
- [33] P. Chen, J. Li, J. Yu, Y. Wang, Q. Pan, R. Xu, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 1929-1934.
- [34] V. Hufnagel, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2000**.
- [35] C. Kühn, *Dissertation*, Universität Hannover, **2004**.
- [36] W.F. Maier, I.-C. Tilgner, M. Wiedorn, H.-C. Ko, A. Ziehfrend, R. Sell, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 730-738.
- [37] V.V. Poborchii, A.V. Kolobov, J. Caro, V.V. Zhuravlev, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 1955-1958.
- [38] G. Wirnsberger, H.P. Fritzer, R. Zink, A. Popitsch, B. Pillep, P. Behrens, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 5797-5801.
- [39] H. Gies, B. Marler, *ZEOLITES*, **1992**, 12, 42-49.
- [40] M.E. Davis, *Chem. Tech.*, **1994**, 22-26.
- [41] P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 1745-1747.
- [42] Y. Wang, J. Yu, Y. Li, Z. Shi, R. Xu, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5048-5055.
- [43] R.F. Lobo, S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **1995**, 21, 47-78.



- [44] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Verlag Berlin, **1985**.
- [45] P. Behrens, G. van de Goor, C.C. Freyhardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2680-2682.
- [46] S. Ayyappan, X. Bu, A.K. Cheetham, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, **1998**, 2181-2182.
- [47] S. Oliver, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 46-62.
- [48] A. Choudhury, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4295-4304.
- [49] C.N.R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A.A. Ayi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 80-87.
- [50] A. Choudhury, S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1044-1052.
- [51] A. Choudhury, S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1537-1546.
- [52] S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3480-3483.
- [53] A. Choudhury, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, **2003**, 366-367.
- [54] G. van de Goor, *Dissertation*, Universität Konstanz, **1995**.
- [55] G. van de Goor, C.C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 311-322.
- [56] P. Behrens, C. Panz, V. Hufnagel, B. Lindlar, C.C. Freyhardt, G. van de Goor, *Solid State Ionics*, **1997**, *101-103*, 229-234.
- [57] R.F. Lobo, M. Tsapatsis, C.C. Freyhardt, S. Khodabandeh, P. Wagner, C.-Y. Chen, K.J. Balkus Jr., S.I. Zones, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8474-8484.
- [58] J. Yu, Y. Wang, Z. Shi, R. Xu, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 2972-2978.
- [59] A.P. Wilkinson, M.J. Gray, S.M. Stalder, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 431, Materials Research Society, **1996**, S. 21-26.
- [60] Y. Wang, J. Yu, Y. Z. Shi, R. Xu, *J. Solid State Chem.*, **2003**, *170*, 176-181.
- [61] G.-Y. Yang, S.C. Sevov, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2214-2215.
- [62] Y. Song, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1936-1941.
- [63] W. Yan, J. Yu, R. Xu, G. Zhu, F. Xiao, Y. Han, K. Sugiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2517-2519.
- [64] S.P. Elangovan, V. Krishnasamy, V. Murugesan, *Catal. Lett.*, **1996**, *36*, 271-277.

- [65] B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J.A. Martens, R.A. Schoonheydt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 565-577.
- [66] R. Garcia, I.J. Shannon, A.M.Z. Slawin, W. Zhou, P.A. Cox, P.A. Wright, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 58, 91-104.
- [67] R. Garcia, E.F. Philp, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, P.A. Cox, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1421-1427.
- [68] M. Salavati-Niasari, *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 174-177.
- [69] B.M. Weckhuysen, A.A. Verberckmoes, I.P. Vannijvel, J.A. Pelgrims, P.L. Buskens, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2652-2654.
- [70] M. Ryo, Y. Wada, T. Okubo, T. Nakazama, Y. Hasegawa, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1748-1753.
- [71] G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 1117-1119.
- [72] J.D. Jasper, A.P. Wilkinson, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1664-1667.
- [73] D.A. Bruce, A.P. Wilkinson, M.G. White, J.A. Bertrand, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 125, 228-233.
- [74] P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, *Nature*, **1997**, 388, 735-741.
- [75] M.J. Maple, E.F. Philp, A.M.Z. Slawin, P. Lightfoot, P.A. Cox, P.A. Wright, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 98-104.
- [76] V. Platinec, P.A. Wright, P. Lightfoot, R.A. Aitken, P.A. Cox, *Dalton Trans.*, **1999**, 3909-3911.
- [77] S. Qiu, W. Tian, W. Pang, T. Sun, D. Jiang, *ZEOLITES*, **1991**, 11, 371.
- [78] J.A. Rodgers, W.T.A. Harrison, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2853-2856.
- [79] S. Neeraj, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *New J. Chem.*, **1999**, 303-308.
- [80] W.T. Harrison, T.M. Nenoff, M.M. Eddy, T.E. Martin, G.D. Stucky, *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 1127-1134.
- [81] W.T.A. Harrison, T.E. Gier, K.L. Moran, J.M. Nicol, H. Eckert, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 27-29.
- [82] T.M. Nenoff, W.T.A. Harrison, T.E. Gier, J.M. Nicol, G.D. Stucky, *ZEOLITES*, **1992**, 12, 770-775.
- [83] S.M. Stalder, A.P. Wilkinson, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2168-2173.
- [84] D. Wragg, R.E. Morris, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 513-517.
- [85] M.P. Attfield, R.E. Morris, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge-Bravo, A.K. Cheetham, *Chem. Commun.*, **1995**, 843-844.
- [86] K. Barthelet, D. Riou, G. Férey, *Solid State Sciences*, **2002**, 4, 841-844.

- [87] N. Stock, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 749-752.
- [88] M. del Mar Gómez-Alcántara, A. Cabeza, L. Moreno-Real, M.A.G. Aranda, A. Clearfield, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 88, 293-303.
- [89] C. Serre, J.A. Groves, P. Lightfoot, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1451-1457.
- [90] Z. Florjańczyk, A. Lasota, A. Wolak, J. Zachara, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1995-2003.
- [91] K. Maeda, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 47-55.
- [92] J. Zhu, X. Bu, P. Feng, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11563-11564.
- [93] S. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276-288.
- [94] Y. Saito, in: *Top. Stereochem.*, F.L. Eliel & N.L. Allinger (Hrsg.), Wiley Verlag New York, **1978**, 10, S. 95-174.
- [95] D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 551, 33-60.
- [96] A. Werner, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1912**, 121-130.
- [97] I.I. Creaser, J. MacB. Harrowfield, A.J. Herlt, A.M. Sargeson, J. Springborg, R.J. Geue, M.R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3181-3182.
- [98] R.J. Geue, T.W. Hambley, J.M. Harrowfield, A.M. Sargeson, M.R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5478-5488.
- [99] I.I. Creaser, R.J. Geue, J. MacB. Harrowfield, A.J. Herlt, A.M. Sargeson, M.R. Snow, J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6016-6025.
- [100] K.A. Jensen, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 1-5.
- [101] E.J. Corey, J.C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2620-2629.
- [102] P.V. Bernhardt, A.M.T. Bygott, R.J. Geue, A.J. Hendry, B.R. Korybut-Daszkiewicz, P.A. Lay, J.R. Pladzewicz, A.M. Sargeson, A.C. Willis, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4553-4561.
- [103] L.M. Engelhardt, J.M. Harrowfield, A.M. Sargeson, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **1993**, 46, 127-133.
- [104] J. MacB. Harrowfield, G.A. Lawrance, A.M. Sargeson, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 804-806.
- [105] G.A. Bottomley, I.J. Clark, I.I. Creaser, L.M. Engelhardt, R.J. Geue, K.S. Hagen, J.M. Harrowfield, G.A. Lawrance, P.A. Lay, A.M. Sargeson, A.J. See, B.W. Skelton, A.H. White, F.R. Wilner, *Aust. J. Chem.*, **1994**, 47, 143-179.

- [106] P.A. Anderson, I.I. Creaser, C. Dean, J.M. Harrowfield, E. Horn, L.L. Martin, A.M. Sargeson, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, *Aust. J. Chem.*, **1993**, *46*, 449-463.
- [107] P.S. Donnelly, J.M. Harrowfield, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5817-5830.
- [108] P. Comba, L.M. Engelhardt, J. MacB. Harrowfield, G.A. Lawrance, L.L. Martin, A.M. Sargeson, A.H. White, *J. Chem. Soc.*, **1985**, 174-176.
- [109] P. Comba, A.M. Sargeson, L.M. Engelhardt, J. MacB. Harrowfield, A.H. White, E. Horn, M.R. Snow, *Inorg. Chem.*, **1985**, *15*, 2325-2327.
- [110] I.D. Brown, *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 2, M. O'Keeffe & A. Navrotsky (Hrsg.), Academic Press New York, **1981**, S. 1-29.
- [111] M. Trömel, *Z. Kristallogr.*, **1992**, *200*, 177-187.
- [112] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst. B*, **1985**, *B41*, 244-247.
- [113] G. Ferraris, G. Ivaldi, *Acta Cryst. B*, **1988**, *B44*, 341-344.
- [114] L. García-Rodríguez, Á. Rute-Pérez, J.R. Pinero, C. González-Silgo, *Acta Cryst. B*, **2000**, *B56*, 565-569.
- [115] N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst. B*, **1991**, *B47*, 192-197.
- [116] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag Stuttgart, **1994**.
- [117] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.*, **1931**, *12*, 593.
- [118] P.V. Bernhardt, T.E. Dyahningtyas, J.M. Harrowfield, J.-Y. Kim, Y. Kim, E. Rukmini, *Aust. J. Chem.*, **2003**, *56*, 1187-1191.
- [119] S. Neeraj, S. Natarajan, *J. Phys. Chem. Solids*, **2001**, *62*, 1499-1505.
- [120] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. Aufl., Elsevier Verlag, Amsterdam, **2001**.
- [121] A. Bacchi, F. Ferranti, G. Pelizzi, *Acta Cryst. C*, **1993**, *C49*, 1163-1169.
- [122] S. Natarajan, *Dalton Trans.*, **2002**, 2088-2091.
- [123] J.M. Thomas, R.H. Jones, R. Xu, J. Chen, A.M. Chippindale, S. Natarajan, A.K. Cheetham, *Chem. Commun.*, **1992**, 929-931.
- [124] P.A. Barrett, R.H. Jones, *Chem. Commun.*, **1995**, 1979-1981.
- [125] D.A. Bruce, A.P. Wilkinson, M.G. White, J.A. Bertrand, *Chem. Commun.*, **1995**, 2059-2060.
- [126] Z. Fei, T.J. Geldbach, D. Zhao, R. Scopetti, P.J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5200-5202.
- [127] D.J. Nightingale, L. Cronin, J.H. Clark, *Acta Cryst. C*, **1997**, *C53*, 789-791.
- [128] R.D. Shalders, T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 4815-4820.

- 
- [129] S. Klingelhöfer, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2002**.
- [130] P.A. Wright, M.J. Maple, A.M.Z. Slawin, V. Patinec, R.A. Aitken, S. Welsh, P.A. Cox, *Dalton Trans.*, **2000**, 1243-1248.
- [131] A.P. Wilkinson, in: *Inorganic Material Synthesis, New Directions for Advanced Materials*, C.H. Winter, D.M. Hoffmann (Hrsg.), ACS Symposium Series, **1999**, 727, S. 39-52.
- [132] K. Sakakibara, Y. Yoshikawa, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 2725-2726.
- [133] Y. Ke, G. He, J. Li, Y. Zhang, S. Lu, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1627-1630.
- [134] H.Y. Ng, W.T.A. Harrison, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 50, 187-194.
- [135] C.-Y. Chen, F.-R. Lo, H.-M. Kao, K.-H. Lii, *Chem. Commun.*, **2000**, 1061-1062.
- [136] S. Neeraj, S. Natarajan, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2753-2762.
- [137] C.G. Lugmair, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 339-348.
- [138] J.V. Smith, R. Rinaldi, L.S. Dent Glasser, *Acta Cryst.*, **1963**, 45-53.
- [139] M. Wiebcke, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 421-425.
- [140] S. Neeraj, S. Natarajan, *Int. J. Inorg. Mater.*, **1999**, 1, 317-323.
- [141] Y. Zhao, J. Ju, X. Chen, X. Li, R. Wang, Z. Mai, *J. Solid State Chem.*, **2002**, 165, 182-186.
- [142] A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G.A. Ozin, J.M. Garcés, M.M. Olken, *Nature*, **1993**, 365, 239-242.
- [143] G.W. Walker, R.J. Geue, K.J. Haller, A.D. Rae, A.M. Sargeson, *Dalton Trans.*, **2003**, 279-281.

# Anhang

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
<i>a, b, c, α, β, γ</i>	Gitterkonstanten
anis	anisotrop
ber	berechnet
d	Tag
d. h.	das heißt
dest.	destilliert
e	Elementarladung
<i>en</i>	Ethylendiamin
eq	Äquivalent
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> = und andere
gem	gemessen
Gew.	Gewicht
h	Stunde
Hrsg.	Herausgeber
Hz	Hertz
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
iso	isotrop
M	molar
min	Minute
nm	Nanometer
p. A.	per analysum
puriss.	purissimum
RT	Raumtemperatur
u. a.	unter anderem
u. U.	unter Umständen
S.	Seite
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Z	Zahl der Formeleinheiten
z. B.	zum Beispiel

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Schematische Darstellung von aminhaltigen Cobalt-komplexen und bicyclischen Aminen. ....	24
Abbildung 2.1	Schematische Darstellung der Trennung von Isomeren in Zeolithen durch geeignete Kanaldurchmesser. ....	27
Abbildung 2.2	Schematische Darstellung der Umwandlungen von Aluminiumphosphatstrukturen. Abbildung aus Literatur [47]. .	33
Abbildung 2.3	Bildung eines Zincophosphats (Zn: blau, P: gelb, O: rot, C: grün, N: pink, H: weiß). Abbildung aus Literatur [52]. a) Struktur des 1,3-Diaminopropan-Phosphat-Hydrats, b) Die von <i>Neeraj et al.</i> dargestellte Zincophosphatstruktur, c) Struktur des 1,3-Diaminopropan-Phosphat-Hydrats (Aminkationen sind nicht dargestellt), d) Substitution der Kristallwassermoleküle des 1,3-Diaminopropan-Phosphat-Hydrats durch Zinkkationen.....	34
Abbildung 2.4	Die Struktur der <i>Sarcophagin</i> - und <i>Sepulchrat</i> -Liganden..	43
Abbildung 2.5	Schematische Darstellung der beiden Enantiomere des $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Kations. ....	44
Abbildung 2.6	Die beiden Konformationen der <i>en</i> -Einheit im Komplex....	44
Abbildung 2.7	Das $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ - und das $\Lambda_{\lambda\lambda\lambda}$ -Isomer des $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ . ....	45
Abbildung 2.8	Bildung des Imino-Komplexes.....	47
Abbildung 2.9	Nucleophiler Angriff von Nitromethan auf den Imino-Komplex. ....	47
Abbildung 2.10	Verknüpfung benachbarter <i>en</i> -Einheiten, die zur Überkappung führt. ....	47
Abbildung 2.11	Darstellung der <i>Sarcophagin</i> -Derivate (links oben: Struktur der <i>Sarcophagin</i> -Derivate, links unten: Blickrichtung entlang der $C_3$ -Achse) und die Ligandenfeldaufspaltung der Orbitale in verschiedenen Geometrien (rechts). ....	50
Abbildung 3.1	Pulverdiffraktogramme der Porosilansätze mit TEOS als $\text{SiO}_2$ -Quelle und $[\text{Co}\{(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2\text{sar}\}]^{3+}$ als SDA. ....	91
Abbildung 3.2	Pulverdiffraktogramme der Alumosilicatansätze mit $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ als SDA und aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm des $[\text{CodiAMsar}]$ -Hexafluoroaluminats. ....	93

Abbildung 3.3	Pulverdiffraktogramme des Germanosilicatansatzes bei 160 °C. ....	94
Abbildung 3.4	Pulverdiffraktogramme des Germanosilicatansatzes bei 180 °C. ....	95
Abbildung 4.1	Lichtmikroskopische Aufnahme von UH-6-Kristallen. ....	97
Abbildung 4.2	Kristallstruktur des UH-6. Blickrichtung entlang der c-Achse. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. ....	98
Abbildung 4.3	Kristallstruktur des UH-6: Asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation abgebildet. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	98
Abbildung 4.4	Kristallstruktur des UH-6. Käfigartige Baueinheit des anorganischen Gerüsts (links) und Blickrichtung entlang der Zn-Zn-Achse (rechts). ....	99
Abbildung 4.5	Kristallstruktur des UH-6. Verknüpfung zweier Kettenstränge durch das Kristallwassermolekül. Abstände in Å angegeben. ....	100
Abbildung 4.6	Kristallstruktur des UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-6. Abstände in Å angegeben. ....	101
Abbildung 4.7	Kristallstruktur des UH-6. Bildung eines ellipsoiden Ringes durch P–OH...O–P-Bindungen. ....	102
Abbildung 4.8	Kristallstruktur des UH-6. Verknüpfung der parallel zur a-Achse verlaufenden Ketten zu gewellten Schichtstrukturen. ....	102
Abbildung 4.9	Kristallstruktur des UH-6. Bildung eines Ringsystems durch verknüpfende Kristallwassermoleküle. ....	103
Abbildung 4.10	Kristallstruktur des UH-6. Käfigartige Umgebung des SDAs im UH-6. Die im linken Bild parallel zur Sichtfläche verlaufenden Ringstrukturen sind rechts hervorgehoben. ....	104
Abbildung 4.11	Umgebung des SDA im UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N4 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	105
Abbildung 4.12	Umgebung des SDA im UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N2 und N5 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	105



Abbildung 4.13	Umgebung des SDA im UH-6. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N3 und N6 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	106
Abbildung 4.14	Umgebung der primären Aminogruppe des N7 im UH-6. Abstände in Å angegeben. ....	106
Abbildung 4.15	Umgebung der primären Aminogruppe des N8 im UH-6. Abstände in Å angegeben. ....	107
Abbildung 4.16	Thermogravimetrie von UH-6. ....	112
Abbildung 4.17	Thermogravimetrie des [Co(diAMHsar)]Cl <sub>5</sub> -Hydrats. ....	113
Abbildung 4.18	Röntgen-Pulverdiffraktogramm des UH-6. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten berechnet. ....	115
Abbildung 4.19	Röntgen-Pulverdiffraktogramme des unbehandelten UH-6 (unten) und der bis auf 300 °C erhitzten Probe (oben). ....	116
Abbildung 4.20	Röntgen-Pulverdiffraktogramm des bis auf 500 °C erhitzten UH-6. ....	117
Abbildung 4.21	IR-Spektrum des UH-6. ....	117
Abbildung 4.22	IR-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-6. ....	119
Abbildung 4.23	UV-vis-Spektrum von UH-6. ....	120
Abbildung 4.24	UV-vis-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-6. ....	121
Abbildung 4.25	REM-Aufnahme der stäbchenförmigen UH-8-Kristalle. ....	123
Abbildung 4.26	Kristallstruktur des UH-8. Darstellung der Elementarzelle (oben) und Verknüpfung der Komplexkationen (unten). .	124
Abbildung 4.27	Kristallstruktur des UH-8: die asymmetrische Baueinheit. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	125
Abbildung 4.28	Kristallstruktur des UH-8: Topologie des Wirtgerüsts. Die charakteristischen Baueinheiten sind farblich hervorgehoben. ....	126
Abbildung 4.29	Kristallstruktur des UH-8. Leiterartiges Motiv der Atome Zn1, Zn2, P2 und P3. ....	127
Abbildung 4.30	Kristallstruktur des UH-8. Anordnung der Viererringe der Atome Zn4 und P7. ....	127

Abbildung 4.31	Kristallstruktur des UH-8. Leiterartiges Motiv der Atome Zn <sub>3</sub> , Zn <sub>5</sub> , P <sub>4</sub> und P <sub>6</sub> . ....	128
Abbildung 4.32	Kristallstruktur des UH-8. Verknüpfungsmuster im fehlgeordneten Bereich. ....	128
Abbildung 4.33	Kristallstruktur des UH-8. Koordination der Zink- und Phosphoratome im fehlgeordneten Bereich. ....	129
Abbildung 4.34	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O13 und O10 sowie O14 und O19. Abstände in Å angegeben. ....	131
Abbildung 4.35	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O15 und O32 sowie O32 und O38. Abstände in Å angegeben. ....	132
Abbildung 4.36	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O27 und O18 sowie O18 und O19. Abstände in Å angegeben. ....	132
Abbildung 4.37	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O28 und O34 sowie OW3 und O28. Abstände in Å angegeben. ....	133
Abbildung 4.38	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Äquivalenten des Sauerstoffatoms O30. Abstände in Å angegeben. ....	133
Abbildung 4.39	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindung der Sauerstoffatome O33 und O39. Abstände in Å angegeben. ....	134
Abbildung 4.40	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen durch die Kristallwassermoleküle OW1 und OW3 zu Sauerstoffatomen des Wirtgerüsts. Abstände in Å angegeben. ....	134
Abbildung 4.41	Kristallstruktur des UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen durch das Kristallwassermolekül OW2 zu Sauerstoffatomen des Wirtgerüsts. Abstände in Å angegeben. ....	135
Abbildung 4.42	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N6 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	136

Abbildung 4.43	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N2 und N4 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	136
Abbildung 4.44	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N3 und N5 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	136
Abbildung 4.45	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindung des Atoms N8 zum Kristallwassermolekül OW3. Abstand in Å angegeben. ....	137
Abbildung 4.46	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N9 und N12 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	137
Abbildung 4.47	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N10 und N11 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	138
Abbildung 4.48	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N13 und N14 zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	138
Abbildung 4.49	Umgebung des SDA im UH-8. Wasserstoffbrückenbindung des Atoms N15 zum Wirtgerüst. Abstand in Å angegeben. ....	139
Abbildung 4.50	Pulverdiffraktogramm des UH-8. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten berechnet. ....	145
Abbildung 4.51	REM-Aufnahme des UH-9. ....	146
Abbildung 4.52	Kristallstruktur des UH-9. Blickrichtung entlang der <i>a</i> -Achse. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	147
Abbildung 4.53	Kristallstruktur des UH-9: Die asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation abgebildet. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	148
Abbildung 4.54	Kristallstruktur des UH-9. Topologie des Wirtgerüsts. Das „double-crankshaft“-Motiv ist rot hervorgehoben. ....	150
Abbildung 4.55	Topologie des von <i>Natarajan</i> synthetisierten Zincophosphat-Acetats. <sup>[122]</sup> ....	150

Abbildung 4.56	Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen in der Metallphosphat-schicht des UH-9. Abstände in Å angegeben. ....	151
Abbildung 4.57	Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung zweier Cobalt-komplexe durch zwei Kristallwassermoleküle des OW1. Abstände in Å angegeben. ....	152
Abbildung 4.58	Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung der primären Aminogruppen des N7 durch die Metallphosphatschicht hindurch. Abstand in Å angegeben.....	153
Abbildung 4.59	Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen des N1 und N5 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	153
Abbildung 4.60	Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen des N2 und N6 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	154
Abbildung 4.61	Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppen des N3 und N4 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	155
Abbildung 4.62	Kristallstruktur des UH-9. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppe des N7 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	155
Abbildung 4.63	Kristallstruktur des UH-9: Umgebung des Komplexes, Blickrichtung ungefähr entlang seiner $C_3$ -Achse. Die direkt benachbarten Gerüsttetraeder sind hervor-gehoben. ....	156
Abbildung 4.64	Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung der Kristallwas-sermoleküle OW1 und OW4. Abstände in Å angegeben. ....	157
Abbildung 4.65	Kristallstruktur des UH-9. Verknüpfung der Kristallwas-sermoleküle OW2 und OW3. Abstände in Å angegeben. ....	157
Abbildung 4.66	Lichtmikroskopische Aufnahme von UH-10-Kristallen. ....	162
Abbildung 4.67	Kristallstruktur des UH-10. Blickrichtung entlang der Ket-tenstränge. Die Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. ....	163
Abbildung 4.68	Kristallstruktur des UH-10: Die beiden nicht-äquivalen-ten Cobaltkomplexe. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	163

Abbildung 4.69	Kristallstruktur des UH-10: Die beiden nicht-äquivalenten Ketteneinheiten. ....	164
Abbildung 4.70	Kristallstruktur des UH-10. Verknüpfung zweier Kettenstränge durch das Kristallwassermolekül. Abstände in Å angegeben. ....	166
Abbildung 4.71	Kristallstruktur des UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-10. Abstände in Å angegeben. ....	166
Abbildung 4.72	Kristallstruktur des UH-10. Verknüpfung zweier Ketten des Typs 2 durch eine $\text{P}-\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung. Abstände in Å angegeben. ....	167
Abbildung 4.73	Kristallstruktur des UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen im UH-10. Abstände in Å angegeben. ....	167
Abbildung 4.74	Kristallstruktur des UH-10: Verknüpfungsprinzip der Ketten. ....	168
Abbildung 4.75	Kristallstruktur des UH-10: Käfigartige Umgebung des Komplexes A. Die in dem oberen linken Bild verdeckten Fenster sind durch die farbigen Pfeile markiert und werden in den anderen Abbildungen dargestellt. ....	169
Abbildung 4.76	Kristallstruktur des UH-10: Käfigartige Umgebung des Komplexes B. Die in dem oberen linken Bild verdeckten Fenster sind durch die farbigen Pfeile markiert und werden in den anderen Abbildungen dargestellt. Die Bezeichnungen b und c bezeichnen dieselben Fenster wie in Abbildung 4.75. ....	170
Abbildung 4.77	Umgebung des SDAs im UH-10: Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N1 und N4 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	171
Abbildung 4.78	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N2 und N5 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	171
Abbildung 4.79	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N3 und N6 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	172

Abbildung 4.80	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen des Atoms N7 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	172
Abbildung 4.81	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N8 und N16 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	173
Abbildung 4.82	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N9 und N12 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	174
Abbildung 4.83	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N10 und N13 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	174
Abbildung 4.84	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen der Atome N11 und N14 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	175
Abbildung 4.85	Umgebung des SDAs im UH-10. Wasserstoffbrückenbindungen des Atoms N15 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	175
Abbildung 4.86	Thermogravimetrie von UH-10. ....	181
Abbildung 4.87	Thermogravimetrie des [Co(diAMHsar)]Cl <sub>5</sub> -Hydrats. ....	181
Abbildung 4.88	Pulverdiffraktogramm des UH-10. Oben: gemessen (der Reflex bei 3.7 °2θ ist stark vergrößert dargestellt), unten: aus Einkristalldaten des UH-10 berechnet. ....	183
Abbildung 4.89	IR-Spektrum des UH-10. ....	183
Abbildung 4.90	UV-vis-Spektrum des UH-10. ....	185
Abbildung 4.91	Lichtmikroskopische Aufnahme eines UH-11-Kristalls. ...	186
Abbildung 4.92	Kristallstruktur des UH-11. Blick auf die Elementarzelle entlang der <i>b</i> -Achse. Die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ...	187
Abbildung 4.93	Kristallstruktur des UH-11: die asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der Δ <sub>λλλ</sub> -Konformation dargestellt. Die Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	188
Abbildung 4.94	Fehlordnung im UH-11 (Blick ungefähr senkrecht auf die C <sub>3</sub> -Achse des [ZnO <sub>6</sub> ]-Oktaeders). Oben links: Die Umgebung des [ZnO <sub>6</sub> ]-Oktaeders; oben rechts: Die	

	hohen anisotropen Auslenkungsparameter des O6. Unten links: Die fehlgeordnete Position des O6 und die aufgesplitteten Lagen O8A und O8B. Unten rechts: Schematische Darstellung der Verzerrung des $[\text{ZnO}_6]$ - Oktaeders bei Aufspaltung der Lage des O6. ....	189
Abbildung 4.95	Kristallstruktur des UH-11. Die $[4^6 6^2]$ -Käfige (links) werden durch Phosphat- und $[\text{ZnO}_6]$ -Gruppen verbunden (rechts). ....	191
Abbildung 4.96	Topologien des UH-11 (oben) und Chabazit (unten). ....	192
Abbildung 4.97	Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindun- gen innerhalb der Wirtstruktur. Abstände in Å angegeben. ....	193
Abbildung 4.98	Kristallstruktur des UH-11. Wechselwirkung zwischen den Atomen O8 und O4. Abstände in Å angegeben. ....	194
Abbildung 4.99	Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindun- gen der Atome N1 und N2 zum Gerüst. Abstände in Å angegeben. ....	196
Abbildung 4.100	Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindun- gen der primären Aminogruppe des N3 zum Gerüst (in Å angegeben). ....	197
Abbildung 4.101	Kristallstruktur des UH-11. Wasserstoffbrückenbindun- gen der primären Aminogruppe des N4 zum Gerüst (in Å angegeben). ....	197
Abbildung 4.102	Thermogravimetrie von UH-11. ....	201
Abbildung 4.103	Thermogravimetrie des $[\text{Ni}(\text{diAMHsar})]\text{Cl}_4$ -Hydrats. ....	202
Abbildung 4.104	Pulverdiffraktogramm des UH-11. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten berechnet. ....	203
Abbildung 4.105	Pulverdiffraktogramme des unbehandelten UH-11 (unten) und der bis auf 300 °C erhitzten Probe (oben). ..	204
Abbildung 4.106	Diffraktogramm des bis auf 500 °C erhitzten UH-11. ....	204
Abbildung 4.107	IR-Spektrum des UH-11. ....	205
Abbildung 4.108	IR-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-11. ....	207
Abbildung 4.109	UV-vis-Spektrum von UH-11. ....	207
Abbildung 4.110	UV-vis-Spektren des auf verschiedene Temperaturen erhitzten UH-11. ....	209

Abbildung 4.111	REM-Aufnahme des UH-12. ....	210
Abbildung 4.112	Die Kristallstruktur des UH-12. Blick auf die Elementarzelle entlang der <i>b</i> -Achse. ....	211
Abbildung 4.113	Die Kristallstruktur des UH-12: Die asymmetrische Baueinheit. Der Komplex ist hier in der $\Lambda_{\delta\delta\delta}$ -Konformation abgebildet. Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	212
Abbildung 4.114	Die Kristallstruktur des UH-12. Die Struktur der Aluminiumphosphatschicht (oben) ist aus käfigartigen Baueinheiten (unten links) und ungewöhnlichen Verknüpfungen von Viererringen (unten rechts) aufgebaut. Die kleeblattartige Umgebung der käfigartigen Baueinheit ist im oberen Bild grün hervorgehoben. ....	213
Abbildung 4.115	Die Kristallstruktur des UH-12: Blick auf die Schicht aus $[\text{Co}(\text{diAMsar})]^{3+}$ -Kationen und Kristallwassermolekülen. ....	215
Abbildung 4.116	Die Kristallstruktur des UH-12. Verknüpfung der Kristallwassermoleküle. Blick entlang der <i>c</i> -Achse. Abstände in Å angegeben. ....	216
Abbildung 4.117	Die Kristallstruktur des UH-12. Anordnung der Kristallwassereinheiten zwischen den Aluminiumphosphatschichten. Zwischen ihnen liegt ein Bereich mit hoher Restelektronendichte. Die Maxima dieser Restelektronendichte besitzen hier die Bezeichnung Q. ....	216
Abbildung 4.118	Die Kristallstruktur des UH-12. Bereich der hohen Restelektronendichte zwischen den Komplexkationen. Abstände in Å angegeben. ....	217
Abbildung 4.119	Die Kristallstruktur des UH-12. Darstellung der Abstände der Phosphoratome zu den terminalen Sauerstoffatomen. Abstände in Å angegeben. ....	218
Abbildung 4.120	Die Kristallstruktur des UH-12. Umgebung des terminalen Sauerstoffatoms O12. Abstände in Å angegeben. ....	219
Abbildung 4.121	Die Kristallstruktur des UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Kristallwassermolekül OW6 und dem Atom O2. Abstände in Å angegeben. ....	220



Abbildung 4.122	Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Atom O8 und den Aminogruppen des N1 und N6. Abstände in Å angegeben.....	220
Abbildung 4.123	Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Atom O2 und den Aminogruppen des N2 und N3. Abstände in Å angegeben.....	221
Abbildung 4.124	Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppe des N7. Abstände in Å angegeben. ....	222
Abbildung 4.125	Umgebung des SDAs im UH-12. Wasserstoffbrückenbindungen der Aminogruppe des N8. Abstände in Å angegeben. ....	222
Abbildung 4.126	Kristallstruktur des UH-12. Die Lage des SDAs über einem Zehnerring der Alumophosphatschicht (oben) und die Position der C–C-Hantel des Komplexes (unten). ....	224
Abbildung 4.127	Pulverdiffraktogramm des UH-12. Oben: gemessen (Reflexe des unbekannten Nebenprodukts sind durch Pfeile hervorgehoben), unten: aus Einkristalldaten berechnet. ....	228
Abbildung 4.128	REM-Aufnahme verwachsener UH-13-Kristalle. Links die äußere Gestalt der Halbkugel, rechts ein Blick in das Innere der Halbkugel.....	229
Abbildung 4.129	Die Kristallstruktur des UH-13. Die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	230
Abbildung 4.130	Die Kristallstruktur des UH-11. Die Sauerstoffatome und Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt. ....	231
Abbildung 4.131	Die Kristallstruktur des UH-13. Darstellung der asymmetrischen Baueinheit. Der Komplex ist hier in der $\Delta_{\lambda\lambda\lambda}$ -Konformation abgebildet. Wasserstoffatome der Methylengruppen sind nicht dargestellt.....	231
Abbildung 4.132	Die Kristallstruktur des UH-13. Der $[4^66^2]$ -Käfig (links) und die Verknüpfung über $[\text{AlO}_6]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Gruppen (rechts). ....	233
Abbildung 4.133	Topologien des UH-13 (oben) und Chabazit (unten). ....	234

Abbildung 4.134	Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen im Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben.....	235
Abbildung 4.135	Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen der sekundären Aminogruppen des SDAs zum Wirtgerüst. Abstände in Å angegeben. ....	236
Abbildung 4.136	Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppe des Atoms N3 zum Wirtgerüst (in Å angegeben). ....	237
Abbildung 4.137	Die Kristallstruktur des UH-13. Wasserstoffbrückenbindungen der primären Aminogruppe des Atoms N4 zum Wirtgerüst (in Å angegeben). ....	237
Abbildung 4.138	Thermogravimetrie von UH-13. ....	241
Abbildung 4.139	Thermogravimetrie des [Co(diAMHsar)]Cl <sub>5</sub> -Hydrats.....	241
Abbildung 4.140	Pulverdiffraktogramm eines bei 105 °C synthetisierten Aluminiumzincophosphats. Oben: gemessen, unten: aus Einkristalldaten des UH-13 berechnet. ....	243
Abbildung 4.141	IR-Spektrum des UH-13. ....	244
Abbildung 4.142	UV-vis-Spektrum von UH-13. ....	245
Abbildung 5.1	Schematische Darstellung der Umgebungen der Überkappungen des [Co(diAMsar)] <sup>3+</sup> im UH-6 (links) und des [Co(sep)] <sup>3+</sup> im UH-8. ....	259
Abbildung 5.2	Schematische Darstellung der Komplexe [Co(sar)] <sup>3+</sup> und [Co{(NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> sar}] <sup>5+</sup> ....	259
Abbildung 5.3	Kristallstrukturen der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate. ....	263
Abbildung 5.4	Baueinheiten der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate. ....	264

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Werte des Parameters $r_0$ für verschiedene Atompaare.	55
Tabelle 3.1	Molare Eduktverhältnisse und Reaktionsbedingungen der Metallophosphatsynthesen.	86
Tabelle 4.1	Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P im UH-6.	109
Tabelle 4.2	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{O}$ -Bindungen im UH-6.	110
Tabelle 4.3	Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Bindungen im UH-6.	110
Tabelle 4.4	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-6.	111
Tabelle 4.5	Bond-valence-Beiträge für die Zink- und Phosphoratome im UH-8.	140
Tabelle 4.6	Bond-valence-Beiträge für die Sauerstoffatome durch Zn–O- und P–O-Bindungen im UH-8.	141
Tabelle 4.7	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{O}$ -Bindungen im UH-8.	142
Tabelle 4.8	Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Bindungen im UH-8.	143
Tabelle 4.9	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-8.	143
Tabelle 4.10	Bond-valence-Beiträge für die Bindungen zwischen O und P bzw. den Metallatomen im UH-9.	159
Tabelle 4.11	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{O}$ -Bindungen im UH-9.	160
Tabelle 4.12	Bond-valence-Beitrag des Protonendonors O12 durch die $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Bindung im UH-9.	160
Tabelle 4.13	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-9.	160
Tabelle 4.14	Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P in der Kette 1 des UH-10.	176
Tabelle 4.15	Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P in der Kette 2 des UH-10.	177
		293

Tabelle 4.16	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{O}-\text{H}$ -Bindungen im UH-10.	178
Tabelle 4.17	Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ -Bindungen im UH-10.	178
Tabelle 4.18	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-10.	179
Tabelle 4.19	Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn bzw. P im UH-11.	199
Tabelle 4.20	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{O}-\text{H}$ -Bindungen im UH-11.	199
Tabelle 4.21	Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ -Bindungen im UH-11.	200
Tabelle 4.22	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-11.	200
Tabelle 4.23	Bond-valence-Beiträge für die Bindungen zwischen O und P sowie Al im UH-12.	225
Tabelle 4.24	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{O}$ -Bindungen im UH-12.	226
Tabelle 4.25	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-12.	226
Tabelle 4.26	Bond-valence-Beiträge für die Bindungspartner O und Zn, Al bzw. P im UH-13.	239
Tabelle 4.27	Bond-valence-Beiträge des Protonenakzeptors O6 durch $\text{O}^- \cdots \text{O}-\text{H}$ -Bindungen im UH-13.	239
Tabelle 4.28	Bond-valence-Beiträge der Protonendonoren durch $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ -Bindungen im UH-13.	239
Tabelle 4.29	Bond-valence-Beiträge der Protonenakzeptoren durch $\text{O}^- \cdots \text{H}-\text{N}$ -Bindungen zum SDA im UH-13.	240
Tabelle 4.30	Drehwertbestimmung des $\Delta$ -[Co(diAMHsar)]Cl <sub>5</sub> .	249
Tabelle 5.1	Kondensations- und Protonierungsgrade der in dieser Arbeit synthetisierten Metallophosphate.	268

---

## Verzeichnis der verwendeten Software

- [I] G.M. Sheldrick, *SHELXS 97*, A computer program for the solution of crystal structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [II] G.M. Sheldrick, *SHELXL 97*, A computer program for refinement of crystal structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [III] L.J. Farrugia, *WinGX Version 1.64.05*, An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, University of Glasgow, **1997-2003**.
- [IV] P. McArdle, *Oscail 8*, Integriertes Interface für die SHELX-Programme, Crystallography Centre, Chemistry Department, Galway, Ireland, **1995-1999**.
- [V] Crystal Impact GbR, *Diamond Version 2.1e*, **2001**.
- [VI] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPOW Version 1.08*, Darmstadt, **2000**.

## A.1 Röntgenbeugungsdaten des UH-6

### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-6

Summenformel	$[[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_8)]] [\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{16}\text{H}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
molare Masse	907.107 g/mol
Temperatur	293 K
Raumgruppe	$P2_1$
$a$	9.970(3) Å
$b$	11.717(2) Å
$c$	12.831(4) Å
$\beta$	107.37(3)°
Volumen $V$	1430.5(6) Å <sup>3</sup>
$Z$	2
berechnete Dichte	2.099 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.07 mm · 0.74 mm · 0.03 mm
$2\theta$ -Bereich der Datenregistrierung	4.28° - 52.20°
Flack-Parameter	0.000(11)
gesamelte Reflexe	20425
unabhängige Reflexe	5378 (4855 mit $I > 2 \sigma(I)$ )
Parameter	449
Goodness-of-fit	1.005
$R_{\text{int}}$	0.0519
$R_1$ (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0339
$wR_2$	0.0854
restliche Elektronendichte	1.71 / -0.68 e/Å <sup>3</sup>

### Atompositionen im UH-6 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
Zn1	0.47456(5)	0.47501(5)	0.78391(4)	0.02411(14)
Zn2	0.10184(5)	0.48228(5)	0.79428(4)	0.02047(13)
P1	0.22587(13)	0.60220(12)	0.61478(10)	0.0225(3)
P2	0.66414(12)	0.13407(11)	1.06653(10)	0.0200(2)
P3	0.28488(12)	0.25612(11)	0.78735(10)	0.0228(3)
P4	0.77267(11)	0.51137(10)	0.75913(9)	0.0170(2)
O1	0.6822(3)	0.4776(4)	0.8311(2)	0.0323(8)
O2	0.3723(4)	0.5513(4)	0.6491(3)	0.0416(10)
O3	0.2367(4)	0.7299(4)	0.6590(3)	0.0336(8)
HA3	0.253(6)	0.742(6)	0.731(2)	0.04
O4	0.1723(4)	0.6138(3)	0.4916(3)	0.0282(8)
O5	0.1230(4)	0.5391(4)	0.6593(3)	0.0367(9)
O6	0.5620(4)	0.0547(4)	1.0946(3)	0.0383(9)
O7	0.6822(4)	0.2471(3)	1.1286(3)	0.0246(8)
O8	0.6051(4)	0.1578(3)	0.9399(3)	0.0325(9)

## Atompositionen im UH-6 (fortgesetzt)

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
O9	0.1943(4)	0.5773(3)	0.9229(3)	0.0304(8)
O10	0.4096(5)	0.3197(4)	0.7711(5)	0.0543(13)
O11	0.3325(4)	0.1568(3)	0.8637(3)	0.0321(9)
O12	0.2066(5)	0.1987(4)	0.6721(3)	0.0427(11)
HA12	0.125(4)	0.235(6)	0.640(5)	0.051
O13	0.1794(4)	0.3296(3)	0.8195(3)	0.0319(8)
O14	0.9157(4)	0.4621(5)	0.8088(4)	0.0531(12)
O15	1.2255(4)	0.1363(4)	1.2621(3)	0.0392(9)
O16	1.6999(6)	0.4485(5)	1.6498(3)	0.0621(15)
OW1	0.0400(5)	0.8030(5)	0.4160(4)	0.0513(12)
Co1	1.23424(5)	0.45271(5)	1.25121(4)	0.01273(13)
N1	1.3308(4)	0.3381(4)	1.3621(3)	0.0166(8)
H1	1.308(5)	0.276(3)	1.321(4)	0.02
N2	1.0791(3)	0.4472(4)	1.3193(3)	0.0169(7)
H2	1.099(5)	0.508(3)	1.364(4)	0.02
N3	1.3879(3)	0.4432(4)	1.1837(3)	0.0169(7)
H3	1.374(5)	0.496(3)	1.132(3)	0.02
N4	1.1376(4)	0.3329(4)	1.1457(3)	0.0182(8)
H4	1.152(6)	0.262(2)	1.175(4)	0.022
N5	1.3318(4)	0.5782(4)	1.3476(3)	0.0188(8)
H5	1.284(5)	0.589(5)	1.395(3)	0.023
N6	1.1364(4)	0.5742(3)	1.1473(3)	0.0165(8)
H6	1.184(5)	0.592(5)	1.101(3)	0.02
N7	1.6988(4)	0.4610(5)	1.4421(3)	0.0295(9)
*H7A	1.7354	0.5267	1.4286	0.035
*H7B	1.7441	0.4031	1.4228	0.035
*H7C	1.7076	0.4561	1.513	0.035
N8	0.7667(4)	0.4533(4)	1.0638(3)	0.0215(8)
H81	0.746(5)	0.454(5)	0.9896(17)	0.026
H82	0.726(5)	0.514(3)	1.084(4)	0.026
H83	0.729(6)	0.389(3)	1.081(5)	0.026
C1	1.2556(5)	0.3323(5)	1.4460(4)	0.0249(11)
*H1A	1.2857	0.3956	1.4989	0.03
*H1B	1.2761	0.2591	1.4863	0.03
C2	1.1010(5)	0.3415(5)	1.3869(4)	0.0272(11)
*H2A	1.069	0.2739	1.3398	0.033
*H2B	1.0467	0.3456	1.4401	0.033
C3	1.3672(5)	0.3369(5)	1.1165(4)	0.0277(11)
*H3A	1.4026	0.2697	1.1635	0.033
*H3B	1.4183	0.3422	1.0613	0.033
C4	1.2104(5)	0.3260(5)	1.0611(4)	0.0272(11)
*H4A	1.1778	0.3882	1.0072	0.033
*H4B	1.1894	0.2522	1.0221	0.033
C5	1.3089(6)	0.6843(5)	1.2829(4)	0.0280(11)
*H5A	1.3749	0.6882	1.2387	0.034
*H5B	1.3251	0.7514	1.3319	0.034
C6	1.1598(6)	0.6839(5)	1.2096(4)	0.0288(11)
*H6A	1.0937	0.6902	1.2536	0.035
*H6B	1.1438	0.7494	1.1586	0.035

**Atompositionen im UH-6 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C7	1.4872(5)	0.3479(5)	1.4130(4)	0.0252(11)
*H7A	1.5332	0.2805	1.392	0.03
*H7B	1.5086	0.3473	1.4935	0.03
C8	1.5354(4)	0.4568(5)	1.2578(3)	0.0213(9)
*H8A	1.5739	0.5296	1.2399	0.026
*H8B	1.5937	0.3942	1.2427	0.026
C9	1.4825(5)	0.5633(5)	1.4110(4)	0.0249(11)
*H9A	1.4906	0.5593	1.4897	0.03
*H9B	1.5358	0.6311	1.3996	0.03
C10	1.5487(4)	0.4561(5)	1.3788(3)	0.0198(9)
C11	0.9325(4)	0.4594(5)	1.2455(3)	0.0198(9)
*H11A	0.8945	0.5338	1.26	0.024
*H11B	0.8735	0.3987	1.263	0.024
C12	0.9824(5)	0.3412(5)	1.0956(4)	0.0239(11)
*H12A	0.937	0.2758	1.1205	0.029
*H12B	0.9601	0.3358	1.0152	0.029
C13	0.9830(5)	0.5573(4)	1.0861(4)	0.0208(10)
*H13A	0.9723	0.5495	1.0072	0.025
*H13B	0.9296	0.6256	1.0958	0.025
C14	0.9212(4)	0.4522(5)	1.1246(3)	0.0190(9)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-6**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.0176(2)	0.0221(4)	0.0354(3)	0.0002(2)	0.01221(19)	0.0008(2)
Zn2	0.0182(2)	0.0189(3)	0.0281(3)	0.0010(2)	0.01286(18)	-0.0001(2)
Co	0.0162(2)	0.0090(3)	0.0150(2)	0.0000(2)	0.00785(19)	0.0000(2)
P1	0.0281(6)	0.0204(8)	0.0224(6)	0.0000(5)	0.0127(5)	0.0013(5)
P2	0.0209(6)	0.0165(7)	0.0255(6)	0.0007(5)	0.0112(4)	0.0009(4)
P3	0.0229(6)	0.0140(8)	0.0352(7)	0.0005(5)	0.0142(5)	0.0016(4)
P4	0.0154(5)	0.0130(7)	0.0244(6)	-0.0019(4)	0.0087(4)	-0.0008(4)
O1	0.0199(14)	0.051(3)	0.0263(16)	0.0086(18)	0.0066(12)	0.0003(17)
O2	0.036(2)	0.050(3)	0.041(2)	0.0077(19)	0.0148(17)	0.0193(19)
O3	0.058(2)	0.023(2)	0.0213(17)	-0.0019(16)	0.0125(16)	0.0011(19)
O4	0.0382(19)	0.026(2)	0.0254(17)	-0.0050(14)	0.0172(14)	0.0014(15)
O5	0.041(2)	0.041(3)	0.0314(19)	0.0024(17)	0.0157(16)	-0.0118(18)
O6	0.037(2)	0.033(3)	0.051(2)	0.0069(18)	0.0222(18)	-0.0077(17)
O7	0.0335(18)	0.016(2)	0.0261(17)	-0.0026(14)	0.0121(14)	0.0032(14)
O8	0.0345(19)	0.038(3)	0.0251(18)	-0.0020(16)	0.0089(15)	0.0028(17)
O9	0.0360(19)	0.026(2)	0.0354(19)	-0.0060(15)	0.0206(16)	-0.0152(15)
O10	0.041(2)	0.026(3)	0.110(4)	0.001(2)	0.043(2)	-0.0033(18)
O11	0.039(2)	0.020(2)	0.039(2)	0.0054(16)	0.0127(17)	0.0075(16)
O12	0.049(2)	0.047(3)	0.032(2)	-0.0031(18)	0.0107(18)	0.0121(19)
O13	0.0340(19)	0.026(2)	0.042(2)	0.0022(16)	0.0209(16)	0.0111(15)
O14	0.0215(16)	0.052(3)	0.091(3)	0.036(3)	0.0258(18)	0.0175(19)



**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-6 (fortgesetzt)**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
O15	0.048(2)	0.013(2)	0.056(2)	−0.0035(17)	0.0151(18)	−0.0017(16)
O16	0.104(4)	0.052(4)	0.030(2)	−0.013(2)	0.019(2)	−0.041(3)
N1	0.0184(18)	0.017(2)	0.0176(19)	0.0034(15)	0.0103(15)	−0.0014(15)
N2	0.0206(17)	0.012(2)	0.0203(17)	0.0014(15)	0.0102(14)	0.0008(15)
N3	0.0154(16)	0.016(2)	0.0211(17)	0.0000(15)	0.0086(13)	−0.0003(14)
N4	0.0190(19)	0.014(2)	0.024(2)	−0.0023(16)	0.0088(16)	0.0023(15)
N5	0.024(2)	0.014(2)	0.022(2)	−0.0018(15)	0.0130(16)	0.0004(15)
N6	0.0158(18)	0.016(2)	0.0208(19)	0.0010(15)	0.0102(15)	0.0000(14)
N7	0.0188(17)	0.039(3)	0.0298(19)	−0.003(2)	0.0062(14)	0.0007(19)
N8	0.0198(17)	0.020(3)	0.0248(18)	0.0002(17)	0.0063(14)	0.0049(16)
C1	0.025(2)	0.032(3)	0.020(2)	0.0091(19)	0.0113(18)	0.005(2)
C2	0.024(2)	0.029(3)	0.032(3)	0.014(2)	0.015(2)	0.005(2)
C3	0.024(2)	0.026(3)	0.037(3)	−0.011(2)	0.015(2)	−0.0014(19)
C4	0.028(2)	0.033(3)	0.024(2)	−0.017(2)	0.013(2)	−0.012(2)
C5	0.037(3)	0.017(3)	0.030(3)	−0.0028(19)	0.008(2)	−0.0049(19)
C6	0.037(3)	0.016(3)	0.032(3)	−0.002(2)	0.008(2)	0.001(2)
C7	0.020(2)	0.030(3)	0.026(3)	0.011(2)	0.0076(19)	0.0046(19)
C8	0.0177(18)	0.025(3)	0.023(2)	0.001(2)	0.0098(16)	0.000(2)
C9	0.017(2)	0.027(3)	0.028(3)	−0.009(2)	0.0031(19)	−0.0029(18)
C10	0.0142(17)	0.025(3)	0.0212(19)	−0.002(2)	0.0067(14)	−0.0041(19)
C11	0.0201(19)	0.021(3)	0.022(2)	0.0002(19)	0.0119(15)	0.005(2)
C12	0.017(2)	0.026(3)	0.028(3)	−0.008(2)	0.0049(18)	0.0030(19)
C13	0.017(2)	0.024(3)	0.019(2)	0.0058(18)	0.0027(17)	0.0014(18)
C14	0.0169(18)	0.021(3)	0.0195(19)	−0.0028(18)	0.0058(15)	0.0010(18)
OW1	0.049(3)	0.055(3)	0.046(2)	0.001(2)	0.008(2)	0.009(2)

**Bindungslängen und -winkel im UH-6**

Zn1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °			
O1	1.976(3)				
O2	1.943(4)	119.27(17)			
O6	1.943(4)	100.22(16)	108.60(18)		
O10	1.922(5)	109.62(19)	106.6(2)	112.6(2)	
	Zn1	O1	O2	O6	

Zn2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °			
O5	1.925(4)				
O9	1.976(4)	114.03(16)			
O13	1.937(4)	108.91(17)	108.50(17)		
O14	1.935(3)	119.68(17)	102.1(2)	102.58(19)	
	Zn2	O5	O9	O13	

**Bindungslängen und –winkel im UH-6 (fortgesetzt)**

P1	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O2	1.516(4)				
O3	1.592(4)	108.0(2)			
O4	1.516(4)	110.3(2)	104.6(2)		
O5	1.508(4)	113.7(3)	107.9(2)	111.8(2)	
	P1	O2	O3	O4	

P2	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O6	1.500(4)				
O7	1.528(4)	113.3(2)			
O8	1.579(4)	106.5(2)	109.5(2)		
O9	1.529(3)	112.5(2)	111.6(2)	102.6(2)	
	P2	O6	O7	O8	

P3	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O10	1.517(4)				
O11	1.504(4)	110.9(3)			
O12	1.599(5)	105.9(3)	104.4(2)		
O13	1.509(3)	115.1(3)	111.9(2)	107.7(2)	
	P3	O10	O11	O12	

P4	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O14	1.493(4)				
O15	1.490(4)	113.3(3)			
O16	1.559(4)	109.3(3)	109.1(3)		
O1	1.523(3)	107.6(2)	114.1(2)	102.8(2)	
	P4	O14	O15	O16	

Co1	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
N1	1.985(4)					
N2	1.992(3)	86.42(15)				
N3	1.975(3)	90.14(16)	174.91(18)			
N4	1.988(4)	92.46(17)	89.66(16)	86.74(15)		
N5	1.979(4)	90.70(16)	92.92(16)	90.87(16)	176.04(17)	
N6	1.995(4)	176.43(17)	91.57(15)	92.06(15)	90.47(15)	86.46(17)
	Co1	N1	N2	N3	N4	N5

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-6 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D-H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H \cdots A} / \text{\AA}$	$d_{D \cdots A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
O3-HA3	O7	0.901	1.724	2.610	167.26
O12-HA12	OW1	0.905	1.772	2.675	175.53
N1-H1	O15	0.887	1.887	2.745	161.90
N2-H2	O4	0.902	2.005	2.886	165.15
N3-H3	O8	0.886	2.146	2.984	157.62
N4-H4	O15	0.898	1.868	2.742	163.88
N5-H5	O4	0.884	1.921	2.805	177.50
N6-H6	O9	0.885	2.327	3.102	146.12
N6-H6	O8	0.885	2.443	3.252	152.22
N7-H7A	O12	0.890	2.553	3.409	161.58
N7-H7B	O3	0.890	2.318	3.150	155.52
N7-H7C	O16	0.890	1.781	2.666	172.27
N8-H81	O1	0.912	1.960	2.864	170.93
N8-H82	O11	0.894	1.957	2.842	170.37
N8-H83	O7	0.897	1.878	2.766	170.22

**Pulverdiffraktogramm des UH-6 (gemessen in Reflexion mit CuK $\alpha$ -Strahlung)**

$d / \text{\AA}$	$2\theta / ^\circ$	rel. Intensität	h k l
12.349	7.1525	12.47	0 0 1
8.4995	10.3996	5.35	0 1 1
7.4039	11.9437	19.98	1 1 0
6.1341	14.4282	100.00	0 0 2
5.8584	15.1110	3.57	0 2 0
5.3616	16.5205	10.50	0 1 2
4.8922	18.1183	10.58	-1 2 1
4.7570	18.6380	5.30	2 0 0
4.2320	20.9747	14.78	0 2 2
4.0825	21.7517	6.51	0 0 3
3.8547	23.0544	10.26	-1 1 3
3.7157	23.9295	9.91	0 3 1
3.6069	24.6624	5.85	1 3 0
3.5399	25.1366	7.52	-2 2 2
3.5126	25.3354	5.81	-2 1 3
4.4290	25.9637	6.93	-1 2 3
2.9630	30.1369	10.58	1 3 2
2.8829	30.9948	9.87	-3 2 1
2.6382	33.9532	9.28	0 4 2
2.4436	36.7488	5.50	1 2 4

## A.2 Röntgenbeugungsdaten des UH-8

### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-8

Summenformel	aufgrund nicht genau bestimmbarer
molare Masse	Atompositionen nicht angegeben
Temperatur	293 K
Raumgruppe	—
	<i>P</i> 1
<i>a</i>	8.9133(8) Å
<i>b</i>	19.0614(19) Å
<i>c</i>	19.092(2) Å
$\alpha$	87.194(12)°
$\beta$	85.546(12)°
$\gamma$	78.011(11)°
Volumen <i>V</i>	aufgrund nicht genau bestimmbarer
	Atompositionen nicht angegeben
<i>Z</i>	2
Kristallabmessungen	0.70 mm · 0.04 mm · 0.06 mm
2 $\theta$ -Bereich der Datenregistrierung	4.68° - 56.12°
gesamelte Reflexe	55000
unabhängige Reflexe	14088 (6614 mit $I > 2 \sigma(I)$ )
Parameter	857
Goodness-of-fit	0.804
$R_{\text{int}}$	0.1177
<i>R</i> -Werte (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0594
$wR_2$	0.1621
restliche Elektronendichte	2.455/ −1.275 e/Å <sup>3</sup>

### Atompositionen im UH-8 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.67175(12)	0.15633(5)	0.14075(4)	0.0178(2)
Zn2	0.24694(12)	0.00932(5)	0.01326(5)	0.0199(2)
Zn3	−0.29712(12)	−0.35076(5)	0.34334(5)	0.0226(2)
Zn4	0.58601(12)	−0.02356(5)	0.38234(5)	0.0230(2)
Zn5	−0.76033(12)	−0.48262(5)	0.49328(5)	0.0238(2)
Zn6A	−0.5055(9)	−0.5077(3)	0.1283(4)	0.0358(17)
Zn6B	−0.4593(8)	−0.5060(3)	0.1005(3)	0.0160(13)
Zn7	0.1087(6)	0.3974(2)	−0.0366(2)	0.0355(11)
Co1	0.11926(13)	−0.19098(5)	0.23648(5)	0.0153(2)
Co2	0.06470(13)	0.26489(5)	0.30458(5)	0.0152(2)
P1	0.4987(3)	0.03464(11)	0.11703(10)	0.0165(4)
P2	0.6301(2)	0.12437(10)	0.30165(10)	0.0150(4)

**Atompositionen im UH-8 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
P3	−0.0779(2)	0.11767(10)	0.01233(10)	0.0159(4)
P4	−0.5137(3)	−0.38093(11)	0.47618(11)	0.0202(5)
P5	−0.3936(3)	−0.18888(10)	0.36643(10)	0.0170(4)
P6	−1.0132(3)	−0.47922(11)	0.38133(11)	0.0193(5)
P7	0.7091(3)	0.02704(13)	0.51620(11)	0.0302(6)
P8	0.6137(4)	0.32401(16)	0.07844(16)	0.0499(8)
P9	−0.2906(4)	−0.42239(15)	0.19241(15)	0.0425(7)
P10	0.2160(6)	−0.4867(2)	0.0394(2)	0.0269(10)
O1	0.5023(7)	0.1145(3)	0.1191(3)	0.0272(14)
O2	0.7302(7)	0.1409(3)	0.2376(3)	0.0248(13)
O3	0.6103(7)	0.2657(3)	0.1224(3)	0.0274(14)
O4	0.8642(7)	0.1182(3)	0.0886(3)	0.0246(14)
O5	0.3444(7)	0.0249(3)	0.0962(3)	0.0273(14)
O6	0.0947(7)	0.0987(3)	0.0035(3)	0.0279(14)
O7	0.3676(7)	0.0064(3)	−0.0741(3)	0.0336(16)
O8	0.1493(8)	−0.0726(3)	0.0336(3)	0.0281(15)
O9	0.7177(8)	−0.0241(3)	0.4582(3)	0.0375(17)
O10	0.6221(7)	0.0447(3)	0.3054(3)	0.0225(13)
O11	0.3759(8)	−0.0076(4)	0.4161(3)	0.0379(17)
O12	0.6561(8)	−0.1197(3)	0.3428(3)	0.0340(17)
O13	0.5085(8)	0.0010(3)	0.1945(3)	0.0342(16)
O14	0.7226(8)	0.1383(3)	0.3650(3)	0.0285(15)
O15	−0.1253(7)	0.1959(3)	−0.0223(3)	0.0279(15)
O16	−0.2655(8)	−0.2522(3)	0.3461(3)	0.0332(16)
O17	−0.5406(9)	−0.1956(4)	0.3360(5)	0.055(2)
O18	−0.4181(9)	−0.1943(3)	0.4482(3)	0.045(2)
O19	0.6359(10)	0.1029(4)	0.4901(3)	0.052(2)
O20	−0.4698(7)	−0.3756(3)	0.3982(3)	0.0298(15)
O21	−1.1033(8)	−0.4038(3)	0.3742(3)	0.0375(17)
O22	−0.3327(8)	−0.3688(4)	0.2458(4)	0.0437(19)
O23	−1.0974(9)	−0.5296(3)	0.4237(4)	0.0419(19)
O24	−0.3912(9)	−0.4303(3)	0.5155(4)	0.0442(19)
O25	−0.6692(8)	−0.3989(3)	0.4895(3)	0.0378(16)
O26	−0.8576(9)	−0.4809(5)	0.4062(4)	0.056(2)
O27	−0.5310(8)	−0.3041(3)	0.5075(3)	0.0345(16)
O28	−0.9797(9)	−0.5117(4)	0.3050(3)	0.0444(19)
O29	0.4734(8)	0.1711(3)	0.3052(3)	0.0385(17)
O30	0.8764(11)	0.0268(5)	0.5343(5)	0.068(2)
O31	0.5755(12)	0.3910(5)	0.1203(5)	0.072(3)
O32	0.7793(11)	0.3158(5)	0.0420(5)	0.067(2)
O33	0.5034(15)	0.3301(6)	0.0185(6)	0.105(4)
O34	−0.1546(16)	−0.4784(7)	0.2048(7)	0.112(4)
O35	−0.4203(19)	−0.4575(8)	0.1808(8)	0.144(5)
O36	0.3285(19)	−0.4703(8)	0.0815(8)	0.049(4)
O37	0.128(3)	−0.5443(11)	0.0626(11)	0.086(6)

**Atompositionen im UH-8 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
O38	0.1111(18)	−0.4235(7)	0.0036(7)	0.046(4)
O39	0.324(3)	−0.5262(12)	−0.0250(11)	0.095(7)
O40	−0.266(3)	−0.3834(13)	0.1240(13)	0.231(10)
O41	0.160(6)	0.307(2)	−0.009(2)	0.053(17)
OW1	−0.5015(12)	0.4870(5)	0.3412(5)	0.081(3)
OW2	0.3283(13)	0.1860(6)	0.0017(5)	0.088(3)
OW3	0.317(2)	0.4966(10)	0.2418(9)	0.174(7)
C1	0.4052(10)	−0.2221(4)	0.1578(5)	0.026(2)
*H1A	0.4633	−0.2322	0.1118	0.031
*H1B	0.4642	−0.251	0.1948	0.031
C2	0.3794(12)	−0.1429(5)	0.1723(5)	0.034(2)
*H2A	0.4781	−0.1292	0.1796	0.04
*H2B	0.3323	−0.1136	0.1324	0.04
C3	−0.1301(11)	−0.2192(5)	0.1679(5)	0.030(2)
*H3A	−0.2287	−0.2358	0.1717	0.036
*H3B	−0.0746	−0.2346	0.1225	0.036
C4	−0.1598(10)	−0.1385(5)	0.1715(4)	0.028(2)
*H4A	−0.2106	−0.1157	0.1294	0.033
*H4B	−0.2273	−0.1224	0.2138	0.033
C5	0.0779(12)	−0.1776(5)	0.3833(4)	0.032(2)
*H5A	0.1685	−0.1571	0.3909	0.038
*H5B	0.0049	−0.1689	0.4252	0.038
C6	0.1265(12)	−0.2562(5)	0.3722(4)	0.032(2)
*H6A	0.0356	−0.278	0.3693	0.038
*H6B	0.1861	−0.2803	0.4114	0.038
C7	−0.0201(11)	−0.0616(4)	0.3179(4)	0.026(2)
*H7A	−0.1316	−0.0406	0.3201	0.031
*H7B	0.022	−0.047	0.3601	0.031
C8	−0.0224(12)	−0.0409(4)	0.1939(5)	0.035(2)
*H8A	0.0226	−0.0146	0.1544	0.042
*H8B	−0.133	−0.0187	0.2007	0.042
C9	0.2161(12)	−0.0527(5)	0.2505(6)	0.040(3)
*H9A	0.257	−0.0409	0.2942	0.048
*H9B	0.2556	−0.0241	0.2113	0.048
C10	0.2593(11)	−0.3190(4)	0.1537(5)	0.027(2)
*H10A	0.2054	−0.3282	0.1127	0.033
*H10B	0.3684	−0.3436	0.1464	0.033
C11	0.0272(11)	−0.3293(4)	0.2214(5)	0.029(2)
*H11A	−0.013	−0.3544	0.2631	0.035
*H11B	−0.0111	−0.3463	0.1793	0.035
C12	0.2629(12)	−0.3403(4)	0.2804(5)	0.032(2)
*H12A	0.3759	−0.3553	0.2722	0.038
*H12B	0.2288	−0.3721	0.3182	0.038
C13	0.3066(12)	0.3391(5)	0.2755(5)	0.032(2)
*H13A	0.2438	0.3851	0.2589	0.038

**Atompositionen im UH-8 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
*H13B	0.4153	0.3377	0.2593	0.038
C14	0.2899(11)	0.3322(5)	0.3543(5)	0.031(2)
*H14A	0.3633	0.2895	0.3711	0.038
*H14B	0.3118	0.3752	0.3753	0.038
C15	−0.2235(10)	0.3448(5)	0.2717(4)	0.026(2)
*H15A	−0.2496	0.3074	0.2434	0.031
*H15B	−0.2912	0.3914	0.26	0.031
C16	−0.2445(11)	0.3264(5)	0.3480(4)	0.029(2)
*H16A	−0.3494	0.3179	0.3598	0.035
*H16B	−0.2296	0.3663	0.3763	0.035
C17	0.1332(12)	0.1140(4)	0.3196(4)	0.028(2)
*H17A	0.0318	0.1058	0.3391	0.034
*H17B	0.2116	0.07	0.3286	0.034
C18	0.1297(11)	0.1307(4)	0.2421(4)	0.025(2)
*H18A	0.2336	0.1339	0.2214	0.03
*H18B	0.0938	0.0929	0.2183	0.03
C19	0.0246(12)	0.2311(5)	0.1581(4)	0.029(2)
*H19A	0.0874	0.1942	0.1273	0.035
*H19B	−0.0814	0.2416	0.1425	0.035
C20	0.2395(11)	0.2858(6)	0.1697(5)	0.034(2)
*H20A	0.2809	0.3281	0.1518	0.04
*H20B	0.3034	0.243	0.147	0.04
C21	−0.0186(12)	0.3573(5)	0.1789(4)	0.030(2)
*H21A	−0.1143	0.3669	0.1538	0.036
*H21B	0.0303	0.3993	0.1705	0.036
C22	−0.1108(11)	0.2464(5)	0.4404(4)	0.031(2)
*H22A	−0.1741	0.2873	0.4661	0.037
*H22B	−0.1508	0.2029	0.4556	0.037
C23	0.1072(12)	0.2997(5)	0.4518(4)	0.031(2)
*H23A	0.2077	0.2908	0.4729	0.037
*H23B	0.0367	0.3382	0.4781	0.037
C24	0.1502(12)	0.1727(5)	0.4312(5)	0.034(2)
*H24A	0.1078	0.13	0.4466	0.041
*H24B	0.2516	0.1674	0.451	0.041
N1	0.2507(9)	−0.2396(3)	0.1572(3)	0.0216(16)
*H1	0.2103	−0.2193	0.1175	0.026
N2	−0.0364(8)	−0.2503(3)	0.2268(3)	0.0220(16)
*H2	−0.0997	−0.2447	0.2661	0.026
N3	0.2239(9)	−0.2637(4)	0.3044(3)	0.0231(16)
*H3	0.3131	−0.2514	0.3123	0.028
N4	0.0029(8)	−0.1431(3)	0.3194(3)	0.0207(15)
*H4	−0.0914	−0.1536	0.3213	0.025
N5	0.2741(8)	−0.1317(3)	0.2371(4)	0.0219(16)
*H5	0.3322	−0.1493	0.273	0.026
N6	−0.0062(8)	−0.1184(3)	0.1747(3)	0.0213(16)

**Atompositionen im UH-8 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
*H6	0.0405	−0.1227	0.1312	0.026
N7	0.0518(8)	−0.0332(3)	0.2568(3)	0.0226(16)
N8	0.1916(9)	−0.3490(3)	0.2168(4)	0.0272(17)
N9	0.2529(9)	0.2777(4)	0.2473(4)	0.0252(16)
*H9	0.3256	0.2381	0.255	0.03
N10	0.0215(9)	0.2008(3)	0.2339(3)	0.0226(16)
*H10	−0.0739	0.1931	0.2451	0.027
N11	−0.1272(9)	0.2600(4)	0.3631(3)	0.0250(17)
*H11	−0.1627	0.223	0.3478	0.03
N12	0.1714(9)	0.1757(4)	0.3529(4)	0.0261(17)
*H12	0.2726	0.1731	0.3424	0.031
N13	−0.0594(8)	0.3491(4)	0.2565(3)	0.0232(16)
*H13	−0.0449	0.3886	0.2769	0.028
N14	0.1281(9)	0.3249(4)	0.3756(4)	0.0274(18)
*H14	0.0685	0.369	0.3715	0.033
N15	0.0849(9)	0.2943(4)	0.1498(4)	0.0276(18)
*N16	0.0475(8)	0.2366(4)	0.4590(4)	0.0242(16)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-8**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.0191(6)	0.0196(4)	0.0152(4)	−0.0009(3)	0.0022(4)	−0.0062(4)
Zn2	0.0162(6)	0.0253(5)	0.0186(4)	−0.0034(4)	0.0007(4)	−0.0051(4)
Zn3	0.0216(6)	0.0164(4)	0.0280(5)	−0.0027(4)	0.0069(4)	−0.0023(4)
Zn4	0.0288(7)	0.0196(5)	0.0199(5)	−0.0015(4)	0.0042(4)	−0.0056(4)
Zn5	0.0165(6)	0.0239(5)	0.0306(5)	0.0041(4)	0.0009(4)	−0.0055(4)
Zn6A	0.045(5)	0.005(2)	0.062(5)	−0.003(3)	−0.043(4)	−0.001(3)
Zn6B	0.026(3)	0.010(2)	0.012(2)	−0.0014(18)	−0.0003(19)	−0.0039(19)
Zn7	0.036(3)	0.046(3)	0.026(2)	−0.0046(19)	−0.0007(19)	−0.013(2)
Co1	0.0129(6)	0.0155(5)	0.0163(5)	0.0023(4)	0.0024(4)	−0.0019(4)
Co2	0.0136(6)	0.0128(5)	0.0187(5)	−0.0029(4)	0.0000(4)	−0.0017(4)
P1	0.0148(12)	0.0216(10)	0.0141(9)	−0.0023(7)	0.0011(8)	−0.0066(8)
P2	0.0135(12)	0.0178(9)	0.0137(9)	0.0005(7)	0.0018(8)	−0.0045(8)
P3	0.0137(12)	0.0195(10)	0.0140(9)	−0.0009(7)	0.0014(8)	−0.0031(8)
P4	0.0184(13)	0.0183(10)	0.0225(10)	−0.0009(8)	0.0043(9)	−0.0030(9)
P5	0.0153(12)	0.0157(9)	0.0186(10)	0.0011(7)	0.0024(8)	−0.0016(8)
P6	0.0144(12)	0.0178(10)	0.0242(11)	0.0025(8)	0.0005(8)	−0.0009(9)
P7	0.0314(16)	0.0371(13)	0.0207(11)	−0.0068(9)	0.0073(10)	−0.0058(11)
P8	0.049(2)	0.0452(16)	0.0509(17)	0.0031(13)	−0.0006(14)	−0.0007(14)
P9	0.0429(19)	0.0392(14)	0.0435(15)	−0.0153(12)	−0.0145(13)	0.0030(13)
O1	0.029(4)	0.020(3)	0.035(3)	−0.004(2)	−0.007(3)	−0.007(3)
O2	0.018(4)	0.039(3)	0.019(3)	0.004(2)	0.003(2)	−0.012(3)
O3	0.017(4)	0.019(3)	0.041(4)	0.006(2)	−0.002(3)	0.007(2)
O4	0.024(4)	0.035(3)	0.013(3)	0.000(2)	0.003(2)	−0.005(3)



**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-8 (fortgesetzt)**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
O5	0.013(4)	0.041(4)	0.031(3)	−0.003(3)	−0.010(3)	−0.012(3)
O6	0.016(4)	0.029(3)	0.035(3)	−0.002(3)	0.006(3)	−0.001(3)
O7	0.025(4)	0.036(3)	0.033(3)	0.001(3)	0.018(3)	0.001(3)
O8	0.040(4)	0.035(3)	0.016(3)	−0.009(2)	−0.003(3)	−0.022(3)
O9	0.038(4)	0.040(4)	0.027(3)	−0.007(3)	−0.005(3)	0.010(3)
O10	0.037(4)	0.016(3)	0.017(3)	0.003(2)	−0.002(2)	−0.012(3)
O11	0.038(4)	0.051(4)	0.019(3)	0.009(3)	0.001(3)	0.001(3)
O12	0.051(5)	0.015(3)	0.034(3)	−0.007(2)	0.020(3)	−0.010(3)
O13	0.044(5)	0.040(4)	0.026(3)	0.007(3)	−0.009(3)	−0.026(3)
O14	0.037(4)	0.038(3)	0.015(3)	−0.005(2)	−0.001(3)	−0.018(3)
O15	0.036(4)	0.020(3)	0.023(3)	0.001(2)	0.001(3)	0.003(3)
O16	0.034(4)	0.015(3)	0.048(4)	−0.005(3)	0.018(3)	−0.004(3)
O17	0.036(5)	0.042(4)	0.091(6)	0.007(4)	−0.023(4)	−0.011(4)
O18	0.069(6)	0.035(4)	0.027(3)	0.000(3)	0.006(3)	−0.002(4)
O19	0.077(6)	0.035(4)	0.031(4)	0.002(3)	0.027(4)	0.005(4)
O20	0.023(4)	0.044(4)	0.026(3)	0.000(3)	0.007(3)	−0.019(3)
O21	0.032(4)	0.027(3)	0.049(4)	0.005(3)	0.005(3)	0.002(3)
O22	0.035(5)	0.054(4)	0.040(4)	−0.020(3)	−0.001(3)	0.000(4)
O23	0.047(5)	0.022(3)	0.053(4)	0.006(3)	0.022(3)	−0.007(3)
O24	0.045(5)	0.035(4)	0.046(4)	−0.010(3)	−0.017(3)	0.013(3)
O25	0.027(4)	0.041(4)	0.048(4)	−0.004(3)	0.013(3)	−0.018(3)
O26	0.028(5)	0.093(6)	0.050(4)	0.006(4)	−0.015(4)	−0.017(4)
O27	0.035(4)	0.026(3)	0.044(4)	−0.013(3)	0.011(3)	−0.011(3)
O28	0.051(5)	0.038(4)	0.040(4)	−0.014(3)	0.008(3)	−0.001(3)
O29	0.021(4)	0.040(4)	0.047(4)	0.004(3)	0.007(3)	0.007(3)
C1	0.016(5)	0.021(4)	0.037(5)	0.000(3)	0.008(4)	0.000(4)
C2	0.020(6)	0.032(5)	0.048(6)	0.004(4)	0.012(4)	−0.007(4)
C3	0.020(6)	0.041(5)	0.029(5)	−0.003(4)	−0.004(4)	−0.008(4)
C4	0.016(5)	0.037(5)	0.026(4)	0.010(4)	0.001(4)	0.000(4)
C5	0.035(6)	0.034(5)	0.026(5)	0.000(4)	−0.005(4)	−0.008(4)
C6	0.033(6)	0.036(5)	0.022(4)	0.008(4)	−0.001(4)	0.000(4)
C7	0.027(6)	0.026(4)	0.022(4)	−0.004(3)	0.009(4)	−0.002(4)
C8	0.046(7)	0.022(4)	0.030(5)	0.007(4)	0.001(4)	0.004(4)
C9	0.033(7)	0.023(5)	0.065(7)	−0.003(4)	0.010(5)	−0.011(4)
C10	0.030(6)	0.018(4)	0.032(5)	−0.007(3)	0.005(4)	−0.001(4)
C11	0.021(6)	0.025(4)	0.043(5)	0.001(4)	0.003(4)	−0.011(4)
C12	0.039(6)	0.016(4)	0.035(5)	0.010(4)	−0.005(4)	0.006(4)
C13	0.036(6)	0.029(5)	0.035(5)	−0.010(4)	0.000(4)	−0.018(4)
C14	0.025(6)	0.032(5)	0.040(5)	−0.009(4)	−0.004(4)	−0.010(4)
C15	0.013(5)	0.032(5)	0.031(5)	0.004(4)	−0.001(4)	−0.002(4)
C16	0.021(5)	0.038(5)	0.025(4)	−0.003(4)	0.004(4)	0.001(4)
C17	0.039(6)	0.007(3)	0.035(5)	0.001(3)	−0.004(4)	0.003(4)
C18	0.029(6)	0.018(4)	0.028(4)	−0.008(3)	0.002(4)	−0.006(4)
C19	0.036(6)	0.029(5)	0.020(4)	−0.006(3)	−0.001(4)	−0.003(4)
C20	0.023(6)	0.050(6)	0.028(5)	−0.004(4)	0.012(4)	−0.013(5)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-8 (fortgesetzt)**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
C21	0.036(6)	0.031(5)	0.020(4)	0.009(3)	0.006(4)	−0.002(4)
C22	0.029(6)	0.044(5)	0.016(4)	−0.001(4)	0.005(4)	−0.001(4)
C23	0.030(6)	0.037(5)	0.026(5)	−0.008(4)	−0.001(4)	−0.008(4)
C24	0.036(6)	0.029(5)	0.035(5)	0.005(4)	−0.005(4)	−0.001(4)
N1	0.026(5)	0.021(3)	0.017(3)	0.000(3)	0.003(3)	−0.004(3)
N2	0.021(4)	0.027(4)	0.019(3)	0.001(3)	0.002(3)	−0.010(3)
N3	0.021(4)	0.026(4)	0.021(3)	0.003(3)	0.000(3)	−0.002(3)
N4	0.016(4)	0.023(3)	0.021(3)	0.001(3)	0.005(3)	−0.002(3)
N5	0.010(4)	0.020(3)	0.033(4)	0.001(3)	0.006(3)	0.000(3)
N6	0.025(4)	0.021(3)	0.014(3)	0.000(3)	0.005(3)	0.002(3)
N7	0.018(4)	0.020(3)	0.026(4)	0.001(3)	0.011(3)	−0.002(3)
N8	0.027(5)	0.018(3)	0.035(4)	−0.001(3)	0.006(3)	−0.005(3)
N9	0.021(5)	0.024(4)	0.031(4)	−0.003(3)	0.000(3)	−0.007(3)
N10	0.017(4)	0.023(3)	0.028(4)	0.001(3)	0.001(3)	−0.005(3)
N11	0.026(5)	0.027(4)	0.022(3)	−0.003(3)	−0.005(3)	−0.003(3)
N12	0.025(5)	0.025(4)	0.029(4)	−0.009(3)	−0.002(3)	−0.004(3)
N13	0.025(5)	0.021(3)	0.024(4)	−0.001(3)	0.000(3)	−0.006(3)
N14	0.033(5)	0.017(3)	0.033(4)	−0.003(3)	−0.007(3)	−0.005(3)
N15	0.030(5)	0.027(4)	0.022(4)	0.000(3)	0.005(3)	0.001(3)
N16	0.017(4)	0.030(4)	0.027(4)	−0.005(3)	−0.002(3)	−0.005(3)

**Bindungslängen und -winkel im UH-8**

Zn1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O1	1.928(6)			
O2	1.951(5)	115.3(3)		
O3	2.063(5)	108.0(2)	107.1(2)	
O4	1.937(6)	114.3(2)	101.7(2)	110.1(2)
	Zn1	O1	O2	O3

Zn2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O5	1.928(5)			
O6	1.957(6)	102.2(3)		
O7	1.910(6)	117.1(3)	102.8(2)	
O8	1.949(6)	107.6(2)	111.6(3)	114.8(3)
	Zn2	O5	O6	O7

Zn3	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O16	1.960(6)			
O20	1.922(6)	118.3(3)		
O21	1.931(7)	100.6(3)	112.3(3)	
O22	1.971(7)	107.9(3)	104.3(3)	113.8(3)
	Zn3	O16	O20	O21

**Bindungslängen und -winkel im UH-8 (fortgesetzt)**

Zn4	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O9	1.933(6)			
O10	1.966(5)	112.5(3)		
O11	1.900(7)	111.1(3)	111.8(3)	
O12	1.977(5)	103.9(3)	105.4(2)	111.7(3)
	Zn4	O9	O10	O11

Zn5	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O23	1.943(6)			
O24	1.916(6)	119.1(3)		
O25	1.932(7)	104.3(3)	112.2(3)	
O26	1.929(7)	114.2(3)	100.4(3)	106.3(3)
	Zn5	O23	O24	O25

Zn6A	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O31	1.926(11)			
O35	1.734(18)	120.0(7)		
O36	1.789(17)	116.9(7)	123.1(8)	
O39	2.598(16)	93.21(1)	86.87(0)	91.48(1)
OW1	2.574(16)	102.18(1)	78.90(1)	88.34(0)
	Zn6A	O31	O35	O36

Zn6B	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O31	1.947(11)			
O35	1.917(17)	110.3(6)		
O36	1.929(17)	109.6(6)	107.3(7)	
O39	1.97(2)	116.0(7)	103.2(9)	110.0(9)
	Zn6B	O31	O35	O36

Zn7	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O37	2.28(2)			
O38	1.979(16)	80.0(7)		
O40	2.08(3)	126.6(9)	145.6(8)	
O41	1.75(4)	102.3(16)	103.1(17)	92.6(17)
	Zn7	O37	O38	O40

P1	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O1	1.531(6)			
O5	1.511(6)	110.6(3)		
O7	1.492(6)	112.5(4)	114.0(4)	
O13	1.584(6)	108.7(3)	103.8(4)	106.7(4)
	P1	O1	O5	O7

**Bindungslängen und -winkel im UH-8 (fortgesetzt)**

P2	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O2	1.517(6)			
O10	1.533(5)	110.5(3)		
O14	1.578(6)	103.3(3)	107.5(3)	
O29	1.491(6)	113.1(4)	111.3(4)	110.7(4)
	P2	O2	O10	O14

P3	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O4	1.506(5)			
O6	1.503(6)	112.0(3)		
O8	1.516(6)	115.0(4)	111.1(4)	
O15	1.589(6)	109.7(3)	105.6(3)	102.7(3)
	P3	O4	O6	O8

P4	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O20	1.515(6)			
O24	1.507(7)	112.4(4)		
O25	1.495(7)	111.2(4)	113.3(4)	
O27	1.582(6)	108.4(4)	106.2(4)	104.8(4)
	P4	O20	O24	O25

P5	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O12	1.514(6)			
O16	1.522(6)	109.3(4)		
O17	1.504(8)	112.3(4)	110.3(4)	
O18	1.560(6)	110.9(4)	105.8(4)	108.1(5)
	P5	O12	O16	O17

P6	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O21	1.500(6)			
O23	1.506(7)	114.4(4)		
O26	1.495(8)	111.3(5)	112.5(5)	
O28	1.594(7)	108.3(4)	105.1(4)	104.5(4)
	P6	O21	O23	O26

P7	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O9	1.497(6)			
O11	1.516(7)	114.7(4)		
O19	1.533(7)	109.1(4)	110.1(4)	
O30	1.555(10)	107.7(4)	106.6(4)	108.5(5)
	P7	O9	O11	O19

**Bindungslängen und -winkel im UH-8 (fortgesetzt)**

P8	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O3	1.363(6)			
O31	1.503(9)	109.4(5)		
O32	1.563(10)	108.2(4)	109.8(5)	
O33	1.550(12)	113.1(6)	110.0(6)	106.2(6)
	P8	O3	O31	O32

P9	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O22	1.452(7)			
O34	1.466(13)	115.5(6)		
O35	1.487(17)	111.8(7)	108.4(8)	
O40	1.50(2)	107.2(10)	109.7(11)	103.6(12)
	P9	O22	O34	O35

P10	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O36	1.425(16)			
O37	1.51(2)	120.9(10)		
O38	1.529(15)	117.2(9)	110.3(10)	
O39	1.61(2)	101.1(11)	99.6(12)	103.8(10)
	P10	O36	O37	O38

Co1	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
N1	1.982(6)					
N2	1.987(7)	91.0(3)				
N3	1.986(6)	90.7(3)	90.0(3)			
N4	1.976(6)	175.6(3)	92.3(3)	86.3(3)		
N5	1.958(7)	85.3(3)	175.0(3)	93.4(3)	91.6(3)	
N6	1.989(6)	94.1(3)	86.2(3)	173.9(3)	89.1(3)	90.8(3)
	Co1	N1	N2	N3	N4	N5

Co2	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
N9	1.982(8)					
N10	1.975(7)	90.1(3)				
N11	1.986(8)	175.7(3)	93.0(3)			
N12	1.989(7)	93.3(3)	85.8(3)	89.9(3)		
N13	1.979(7)	91.2(3)	90.8(3)	85.8(3)	174.3(3)	
N14	2.001(7)	86.3(3)	174.8(3)	90.7(3)	90.8(3)	93.0(3)
	Co2	N9	N10	N11	N12	N13

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-8 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D–H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H...A} / \text{\AA}$	$d_{D...A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
N1–H1	O15	0.900	2.018	2.903	167.76
N2–H2	O16	0.900	2.063	2.943	165.74
N3–H3	O17	0.900	1.938	2.805	161.24
N4–H4	O12	0.900	2.220	3.030	149.52
N5–H5	O17	0.900	1.790	2.683	171.33
N6–H6	O8	0.900	2.292	3.104	149.91
N6–H6	O15	0.900	2.537	3.346	149.81
N9–H9	O29	0.900	1.914	2.769	157.93
N10–H10	O2	0.900	2.199	3.041	155.38
N11–H11	O14	0.900	2.084	2.907	151.53
N12–H12	O29	0.900	1.868	2.759	170.34
N13–H13	O28	0.900	2.202	3.086	167.44
N14–H14	O23	0.900	2.385	3.198	150.20
N14–H14	O28	0.900	2.521	3.314	147.16

### A.3 Röntgenbeugungsdaten des UH-9

#### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-9

Summenformel	$[[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{N}_8\text{H}_{34.5})]] [\text{Zn}_{1.4}\text{Al}_{0.6}\text{P}_3\text{O}_{12}\text{H}] \cdot 3.5 \text{ H}_2\text{O}$
molare Masse	834.07 g/mol
Temperatur	293 K
	—
Raumgruppe	$P\ 1$
$a$	8.7664(7) Å
$b$	9.0402(8) Å
$c$	19.7256(18) Å
$\alpha$	94.929(11)°
$\beta$	92.655(10)°
$\gamma$	107.026(10)°
Volumen $V$	1485.0(2) Å <sup>3</sup>
$Z$	2
berechnete Dichte	1.839 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.17 mm · 0.26 mm · 0.04 mm
$2\theta$ -Bereich der	4.16° - 52.34°
Datenregistrierung	
gesammelte Reflexe	21273
unabhängige Reflexe	5453 (2836 mit $I > 2\sigma(I)$ )
Parameter	367
Goodness-of-fit	0.742
$R_{\text{int}}$	0.1042
$R$ -Werte (Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ )	0.0516
restliche Elektronendichte	1.152 / -0.657 e/Å <sup>3</sup>

#### Atompositionen im UH-9 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.12922(11)	0.11596(9)	0.09678(4)	0.0169(3)
Al1	0.12922(11)	0.11596(9)	0.09678(4)	0.0169(3)
Al2	0.26139(16)	0.53019(14)	-0.00533(7)	0.0170(5)
Zn2	0.26139(16)	0.53019(14)	-0.00533(7)	0.0170(5)
Co1	-0.40696(12)	-0.12234(10)	0.26472(5)	0.0184(3)
P1	-0.0427(2)	0.24120(18)	-0.01795(9)	0.0157(4)
P2	0.4502(2)	0.39634(19)	0.10080(9)	0.0170(4)
P3	0.1573(2)	0.1494(2)	0.26434(9)	0.0208(4)
O1	0.1102(6)	0.3544(6)	-0.0383(3)	0.0298(13)
O2	0.1789(6)	0.6850(6)	0.0208(3)	0.0300(13)
O3	0.3862(6)	0.5152(5)	0.0666(3)	0.0281(12)

**Atompositionen im UH-9 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
O4	0.3844(6)	0.5954(6)	−0.0749(3)	0.0312(13)
O5	−0.0213(7)	0.2011(7)	0.0545(3)	0.0383(14)
O6	0.0859(8)	−0.0996(6)	0.0683(3)	0.0473(17)
O7	0.3416(6)	0.2313(5)	0.0800(3)	0.0275(12)
O8	0.4685(7)	0.4409(6)	0.1769(3)	0.0350(14)
O9	0.0242(6)	0.1549(6)	0.3094(3)	0.0335(13)
O10	0.2410(8)	0.0390(7)	0.2873(3)	0.0507(17)
O11	0.0961(7)	0.1116(7)	0.1903(3)	0.0470(18)
O12	0.2831(8)	0.3174(6)	0.2726(3)	0.0459(17)
H12	0.339(14)	0.329(13)	0.219(6)	0.09(4)
C1	−0.7172(9)	−0.2670(8)	0.2020(4)	0.0262(17)
*H1A	−0.6927	−0.339	0.1664	0.031
*H1B	−0.8239	−0.2562	0.1897	0.031
C2	−0.7146(9)	−0.3277(8)	0.2708(4)	0.0276(17)
*H2A	−0.7474	−0.2602	0.3058	0.033
*H2B	−0.7882	−0.4347	0.2691	0.033
C3	−0.3415(11)	0.2017(9)	0.2914(4)	0.038(2)
*H3A	−0.2612	0.3058	0.2961	0.046
*H3B	−0.4437	0.2114	0.2717	0.046
C4	−0.3642(12)	0.1415(9)	0.3595(4)	0.043(2)
*H4A	−0.2602	0.143	0.3818	0.051
*H4B	−0.4125	0.2063	0.3894	0.051
C5	−0.1732(9)	−0.2379(9)	0.2018(4)	0.0303(18)
*H5A	−0.0871	−0.1413	0.1965	0.036
*H5B	−0.156	−0.324	0.1717	0.036
C6	−0.1711(11)	−0.2740(9)	0.2756(4)	0.035(2)
*H6A	−0.2457	−0.3783	0.2796	0.042
*H6B	−0.0622	−0.2725	0.292	0.042
C7	−0.5184(11)	−0.3712(9)	0.3562(4)	0.036(2)
*H7A	−0.4664	−0.4549	0.3522	0.043
*H7B	−0.6234	−0.414	0.3749	0.043
C8	−0.2410(11)	−0.1851(11)	0.3892(4)	0.038(2)
*H8A	−0.1834	−0.0902	0.4196	0.046
*H8B	−0.1913	−0.2673	0.3985	0.046
C9	−0.4839(12)	−0.1016(11)	0.4105(4)	0.045(2)
*H9A	−0.5978	−0.1398	0.4202	0.055
*H9B	−0.4267	−0.0256	0.4492	0.055
C10	−0.4153(11)	−0.2374(10)	0.4061(4)	0.039(2)
C11	−0.2846(10)	0.1280(8)	0.1745(4)	0.0314(19)
*H11A	−0.1737	0.1519	0.1605	0.038
*H11B	−0.319	0.2225	0.1719	0.038
C12	−0.3308(10)	−0.1441(9)	0.1184(4)	0.0325(19)
*H12A	−0.3975	−0.222	0.0823	0.039
*H12B	−0.2201	−0.1116	0.1042	0.039
C13	−0.5647(11)	−0.0487(10)	0.1415(4)	0.038(2)



**Atompositionen im UH-9 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
*H13A	−0.6036	0.0437	0.1414	0.045
*H13B	−0.629	−0.1276	0.1051	0.045
C14	−0.3932(10)	−0.0030(9)	0.1247(4)	0.0312(19)
N1	−0.5928(7)	−0.1123(6)	0.2083(3)	0.0236(14)
*H1	−0.6346	−0.0472	0.2329	0.028
N2	−0.2859(8)	0.0903(7)	0.2457(3)	0.0257(14)
*H2	−0.1833	0.1038	0.26	0.031
N3	−0.3320(7)	−0.2183(7)	0.1834(3)	0.0232(14)
*H3	−0.4	−0.3151	0.1746	0.028
N4	−0.5453(7)	−0.3261(7)	0.2870(3)	0.0252(14)
*H4	−0.5269	−0.3989	0.2572	0.03
N5	−0.4724(8)	−0.0205(7)	0.3471(3)	0.0341(17)
*H5	−0.5707	−0.0135	0.3361	0.041
N6	−0.2216(8)	−0.1518(7)	0.3168(3)	0.0283(15)
*H6	−0.1414	−0.0626	0.3176	0.034
N7	0.3875(9)	0.9406(9)	−0.0565(4)	0.045(2)
N8	−0.4175(6)	−0.2909(6)	0.4744(2)	0.061(3)
*H8C	−0.3744	−0.2089	0.5057	0.073
*H8D	−0.3604	−0.3587	0.4761	0.073
*H8E	−0.5192	−0.3379	0.4832	0.073
OW1	−0.2267(9)	−0.5390(6)	0.4796(2)	0.068(2)
OW2	−0.1937(9)	−0.0364(5)	0.5685(2)	0.129(4)
OW3	−0.0580(8)	0.1757(5)	0.4893(2)	0.115(7)
OW4	0.0239(9)	0.4415(5)	0.3829(2)	0.153(5)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-9**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.0165(6)	0.0122(5)	0.0205(5)	0.0021(3)	−0.0014(4)	0.0024(4)
Al1	0.0165(6)	0.0122(5)	0.0205(5)	0.0021(3)	−0.0014(4)	0.0024(4)
Al2	0.0111(8)	0.0132(7)	0.0270(8)	0.0035(5)	0.0025(5)	0.0034(5)
Zn2	0.0111(8)	0.0132(7)	0.0270(8)	0.0035(5)	0.0025(5)	0.0034(5)
Co1	0.0156(5)	0.0171(5)	0.0214(5)	0.0012(4)	0.0012(4)	0.0034(4)
P1	0.0119(9)	0.0112(8)	0.0238(9)	0.0038(7)	0.0014(7)	0.0030(7)
P2	0.0129(10)	0.0142(8)	0.0231(9)	0.0045(7)	0.0025(7)	0.0017(7)
P3	0.0169(10)	0.0186(9)	0.0244(10)	0.0020(7)	0.0020(7)	0.0017(8)
O1	0.019(3)	0.026(3)	0.040(3)	0.008(2)	0.010(2)	−0.003(2)
O2	0.018(3)	0.024(3)	0.051(3)	0.008(2)	0.002(2)	0.010(2)
O3	0.030(3)	0.015(2)	0.042(3)	0.007(2)	0.002(2)	0.009(2)
O4	0.019(3)	0.041(3)	0.037(3)	0.015(2)	0.007(2)	0.011(2)
O5	0.037(4)	0.056(4)	0.036(3)	0.027(3)	0.013(3)	0.028(3)
O6	0.053(4)	0.016(3)	0.066(4)	−0.013(3)	−0.018(3)	0.007(3)
O7	0.023(3)	0.015(2)	0.044(3)	0.004(2)	0.002(2)	0.004(2)
O8	0.040(4)	0.033(3)	0.025(3)	0.000(2)	0.000(2)	0.002(3)
O9	0.021(3)	0.040(3)	0.037(3)	0.000(2)	0.008(2)	0.007(2)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-9 (fortgesetzt)**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
O10	0.052(5)	0.057(4)	0.061(4)	0.021(3)	0.013(3)	0.039(3)
O11	0.042(4)	0.057(4)	0.024(3)	0.007(3)	−0.002(3)	−0.014(3)
O12	0.051(4)	0.026(3)	0.043(3)	−0.004(3)	0.013(3)	−0.014(3)
C1	0.013(4)	0.021(4)	0.040(4)	0.003(3)	0.003(3)	−0.002(3)
C2	0.017(4)	0.023(4)	0.040(4)	0.007(3)	0.004(3)	0.001(3)
C3	0.040(5)	0.021(4)	0.055(5)	−0.006(4)	0.002(4)	0.014(4)
C4	0.053(6)	0.031(4)	0.038(5)	−0.013(4)	0.007(4)	0.008(4)
C5	0.018(4)	0.032(4)	0.042(5)	−0.002(3)	0.003(3)	0.010(3)
C6	0.030(5)	0.030(4)	0.046(5)	0.003(4)	−0.004(4)	0.012(4)
C7	0.045(6)	0.033(4)	0.024(4)	0.012(3)	−0.001(4)	0.003(4)
C8	0.036(5)	0.053(5)	0.027(4)	0.012(4)	−0.003(4)	0.013(4)
C9	0.054(6)	0.052(5)	0.023(4)	−0.001(4)	0.013(4)	0.006(5)
C10	0.045(6)	0.043(5)	0.025(4)	0.009(4)	0.002(4)	0.008(4)
C11	0.030(5)	0.021(4)	0.038(4)	0.011(3)	0.005(4)	−0.001(3)
C12	0.036(5)	0.034(4)	0.026(4)	0.004(3)	0.007(4)	0.008(4)
C14	0.022(4)	0.035(4)	0.034(4)	0.015(3)	−0.002(3)	0.001(3)
N1	0.020(3)	0.020(3)	0.031(3)	0.003(2)	0.002(3)	0.007(3)
N2	0.024(4)	0.022(3)	0.031(3)	0.001(2)	0.002(3)	0.007(3)
N3	0.018(3)	0.023(3)	0.029(3)	0.005(2)	0.003(3)	0.006(3)
N4	0.022(4)	0.024(3)	0.031(3)	0.005(3)	0.005(3)	0.008(3)
N5	0.031(4)	0.030(3)	0.039(4)	−0.006(3)	0.005(3)	0.007(3)
N6	0.027(4)	0.029(3)	0.031(3)	0.005(3)	0.004(3)	0.011(3)
N7	0.040(5)	0.062(5)	0.036(4)	0.031(4)	0.004(3)	0.010(4)
N8	0.064(6)	0.078(6)	0.031(4)	0.024(4)	0.003(4)	0.001(5)

**Bindungslängen und -winkel im UH-9**

Zn1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O5	1.907(6)			
O6	1.902(5)	111.9(3)		
O7	1.908(5)	110.0(2)	111.6(3)	
O11	1.882(5)	108.9(3)	101.1(3)	113.1(2)
	Zn1	O5	O6	O7

Zn2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O1	1.792(5)			
O2	1.803(5)	112.5(2)		
O3	1.789(6)	115.8(2)	105.6(2)	
O4	1.816(5)	107.0(2)	106.2(2)	109.4(2)
	Zn2	O1	O2	O3

**Bindungslängen und -winkel im UH-9(fortgesetzt)**

P1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O1	1.524(5)			
O2	1.530(6)	109.8(3)		
O5	1.520(6)	111.0(3)	107.9(3)	
O6	1.493(5)	108.1(3)	108.4(3)	111.6(4)
	P1	O1	O2	O5

P2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O3	1.539(5)			
O4	1.543(5)	108.4(3)		
O7	1.525(5)	110.6(3)	106.9(3)	
O8	1.510(5)	108.2(3)	109.3(3)	113.3(3)
	P2	O3	O4	O7

P3	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O9	1.508(5)			
O10	1.488(6)	110.5(4)		
O11	1.508(6)	111.2(4)	112.2(4)	
O12	1.584(5)	107.5(3)	107.5(4)	107.7(3)
	P3	O9	O10	O11

Co1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °				
N1	1.959(6)					
N2	1.982(6)	90.5(3)				
N3	1.987(6)	89.4(3)	92.1(2)			
N4	1.984(6)	86.1(2)	174.4(3)	92.6(2)		
N5	1.988(6)	92.5(3)	86.2(3)	177.5(3)	89.2(3)	
N6	1.978(7)	174.6(3)	93.0(3)	86.4(3)	90.7(3)	91.9(3)
	Co1	N1	N2	N3	N4	N5

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-9 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D-H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H \cdots A} / \text{\AA}$	$d_{D \cdots A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
O12-H12	O8	1.191	1.594	144.02	2.651
N1-H1	O10	0.900	1.848	165.15	2.728
N2-H2	O9	0.900	1.933	166.95	2.817
N3-H3	O8	0.900	2.175	164.99	3.053
N4-H4	O8	0.900	2.042	166.52	2.925
N5-H5	O10	0.900	2.066	162.18	2.936
N6-H6	O9	0.900	2.099	171.80	2.992
N8-H8C	OW2	0.900	2.125	158.19	2.980
N8-H8D	OW1	0.900	2.273	177.40	3.172
N8-H8E	OW1	0.900	2.363	172.88	3.258

## A.4 Röntgenbeugungsdaten des UH-10

### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-10

Summenformel	$[(\text{CoC}_{14}\text{N}_8\text{H}_{36})_2][\text{Zn}_4\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
molare Masse	1796.199 g/mol
Temperatur	293 K
Raumgruppe	$P2_1$
$a$	9.9042(2) Å
$b$	11.6829(12) Å
$c$	24.168 Å
$\beta$	93.917(10)°
Volumen $V$	2789.9(4) Å <sup>3</sup>
$Z$	2
berechnete Dichte	2.129 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.17 mm · 0.08 mm · 0.22 mm
$2\theta$ -Bereich der Datenregistrierung	3.88° - 52.16°
Flack-Parameter	-0.019(12)
gesammelte Reflexe	40549
unabhängige Reflexe	10750 (4931 mit $I > 2 \sigma(I)$ )
Parameter	586
Goodness-of-fit	0.670
$R_{\text{int}}$	0.1196
$R$ -Werte (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0424
restliche Elektronendichte	0.648 / -0.91 e/Å <sup>3</sup>

### Atompositionen im UH-10 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
Zn1	0.84662(9)	0.36263(12)	0.85555(4)	0.0154(2)
Zn2	0.47257(10)	0.36807(12)	0.84725(5)	0.0195(3)
Zn3	0.07086(10)	0.86499(13)	0.63314(5)	0.0213(3)
Zn4	0.69478(10)	0.86023(13)	0.62600(5)	0.0235(3)
Co1	0.37133(12)	0.33676(11)	0.62103(6)	0.0162(3)
Co2	1.14700(11)	-0.16221(12)	0.87371(6)	0.0167(3)
P1	0.6573(2)	0.1404(2)	0.85163(13)	0.0200(6)
P2	0.6749(3)	0.4870(2)	0.94065(11)	0.0196(6)
P3	0.6430(2)	0.5218(2)	0.77737(11)	0.0156(6)
P4	1.1594(2)	0.3966(2)	0.86782(11)	0.0137(6)
P5	0.8873(3)	0.6377(2)	0.62665(12)	0.0155(6)
P6	-0.1027(3)	1.0112(2)	0.70657(12)	0.0223(7)
P7	0.8674(3)	0.9995(2)	0.54410(11)	0.0214(7)
P8	0.3837(3)	0.8950(2)	0.62787(11)	0.0128(6)
O1	0.7891(7)	0.2070(7)	0.8587(4)	0.036(2)

## Atompositionen im UH-10 (fortgesetzt)

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
O2	1.6340(10)	0.0822(7)	0.9100(4)	0.039(2)
O3	0.6693(8)	0.0412(6)	0.8124(3)	0.027(2)
O4	0.5332(7)	0.2139(6)	0.8368(3)	0.0277(19)
O5	0.8100(8)	0.4393(7)	0.9239(3)	0.033(2)
O6	0.6613(8)	0.6144(7)	0.9178(3)	0.0243(18)
O7	1.3216(7)	-0.0021(6)	0.9965(3)	0.0252(18)
O8	0.5531(8)	0.4187(7)	0.9172(3)	0.037(2)
O9	0.7633(7)	0.4462(7)	0.7919(3)	0.034(2)
O10	-0.3548(7)	0.5524(6)	0.7142(3)	0.0266(17)
O11	0.6451(7)	0.6325(6)	0.8107(3)	0.0205(17)
O12	0.5082(7)	0.4585(7)	0.7808(3)	0.0264(18)
O13	0.2787(6)	0.3520(11)	0.8391(3)	0.053(2)
O14	1.1650(7)	-0.4798(6)	0.8807(4)	0.038(2)
O15	1.1525(11)	0.3284(8)	0.9233(3)	0.062(3)
O16	1.0315(5)	0.3568(7)	0.8328(2)	0.0211(14)
O17	0.0142(7)	0.7076(6)	0.6370(3)	0.0211(17)
O18	-0.1257(8)	0.5487(6)	0.6720(4)	0.024(2)
O19	-0.0981(9)	0.5683(7)	0.5705(4)	0.026(2)
O20	0.7566(7)	0.7067(6)	0.6166(4)	0.031(2)
O21	0.0339(7)	0.9575(7)	0.6984(3)	0.034(2)
O22	-0.1165(8)	1.1278(7)	0.6790(3)	0.0201(18)
O23	0.8994(9)	0.0291(7)	0.7718(3)	0.034(2)
O24	-0.2182(8)	0.9333(7)	0.6902(4)	0.044(2)
O25	0.9905(8)	0.9336(7)	0.5672(4)	0.043(2)
O26	0.8641(9)	1.0201(7)	0.4820(3)	0.032(2)
O27	0.8739(7)	1.1234(6)	0.5714(3)	0.0204(18)
O28	0.7346(8)	0.9449(8)	0.5593(4)	0.041(2)
O29A	0.5136(8)	0.8654(10)	0.6595(4)	0.0148(19)
O29B	0.386(2)	0.839(2)	0.6866(9)	0.052(6)
O30	0.3720(8)	1.0208(7)	0.6172(4)	0.0368(19)
O31A	0.3868(10)	0.8240(9)	0.5708(5)	0.019(3)
O31B	0.5074(16)	0.851(2)	0.6017(7)	0.037(4)
O32A	0.2630(8)	0.8536(10)	0.6570(4)	0.011(2)
O32B	0.2587(14)	0.8308(13)	0.5969(6)	0.016(3)
C1	0.1722(10)	0.2288(9)	0.5505(4)	0.017(2)
*H1A	0.0936	0.238	0.5233	0.021
*H1B	0.1593	0.1582	0.5721	0.021
C2	0.3005(9)	0.2216(9)	0.5213(4)	0.020(2)
*H2A	0.3084	0.2882	0.4964	0.024
*H2B	0.3015	0.1508	0.4988	0.024
C3	0.3205(10)	0.5705(9)	0.6424(4)	0.022(2)
*H3A	0.2337	0.5797	0.62	0.027
*H3B	0.331	0.6353	0.6687	0.027
C4	0.4335(10)	0.5684(9)	0.6062(5)	0.024(2)
*H4A	0.5209	0.5679	0.6287	0.029

**Atompositionen im UH-10 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
*H4B	0.4306	0.6369	0.582	0.029
C5	0.4436(10)	0.2061(9)	0.7154(5)	0.026(2)
*H5A	0.4412	0.1297	0.733	0.031
*H5B	0.4405	0.2648	0.7448	0.031
C6	0.5705(11)	0.2188(9)	0.6863(5)	0.026(3)
*H6A	0.5815	0.1534	0.661	0.031
*H6B	0.6497	0.2213	0.7136	0.031
C7	0.0745(9)	0.3356(9)	0.6246(4)	0.015(2)
*H7A	0.0134	0.2696	0.6167	0.018
*H7B	0.0218	0.4062	0.6162	0.018
C8	0.1979(10)	0.4435(9)	0.7041(5)	0.019(2)
*H8A	0.138	0.5106	0.6974	0.023
*H8B	0.2236	0.4396	0.7444	0.023
C9	0.1985(10)	0.2259(9)	0.7028(5)	0.018(2)
*H9A	0.2171	0.2243	0.7435	0.022
*H9B	0.1423	0.1583	0.692	0.022
C10	0.1203(9)	0.3349(8)	0.6864(4)	0.019(2)
C11	0.5494(10)	0.2275(9)	0.5418(5)	0.019(2)
*H11A	0.5365	0.2197	0.501	0.022
*H11B	0.6057	0.1624	0.5559	0.022
C12	0.6688(9)	0.3443(11)	0.6171(4)	0.026(2)
*H12A	0.7378	0.2843	0.6255	0.032
*H12B	0.7124	0.4193	0.6253	0.032
C13	0.5391(10)	0.4453(9)	0.5382(4)	0.019(2)
*H13A	0.597	0.5143	0.5415	0.023
*H13B	0.5068	0.4371	0.4987	0.023
C14	0.6257(8)	0.3395(9)	0.5555(4)	0.019(2)
C15	0.9518(10)	-0.2761(9)	0.8043(4)	0.020(2)
*H15A	0.9393	-0.3447	0.8275	0.023
*H15B	0.8737	-0.2701	0.7766	0.023
C16	1.0799(10)	-0.2850(9)	0.7761(4)	0.021(2)
H16A	1.0866	-0.2213	0.7494	0.025
H16B	1.0823	-0.3581	0.7554	0.025
C17	1.0853(10)	0.0697(9)	0.8901(5)	0.022(2)
*H17A	1.0923	0.1365	0.9154	0.026
*H17B	0.9979	0.074	0.8678	0.026
C18	1.2000(10)	0.0696(10)	0.8531(5)	0.028(3)
*H18A	1.1914	0.135	0.8271	0.033
*H18B	1.2872	0.0766	0.8755	0.033
C19	1.2207(10)	-0.2831(9)	0.9722(5)	0.025(2)
*H19A	1.2168	-0.2198	0.9993	0.03
*H19B	1.2199	-0.3565	0.9927	0.03
C20	1.3460(10)	-0.2741(9)	0.9421(5)	0.023(2)
*H20A	1.3551	-0.3414	0.9178	0.027
*H20B	1.4265	-0.2703	0.9687	0.027

**Atompositionen im UH-10 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C21	0.8508(9)	−0.1621(9)	0.8761(4)	0.018(2)
*H21A	0.7888	−0.2273	0.8681	0.021
*H21B	0.7997	−0.0911	0.8666	0.021
C22	0.9718(11)	−0.0516(9)	0.9554(5)	0.022(2)
*H22A	0.9123	0.0161	0.9496	0.027
*H22B	1.0013	−0.0555	0.9953	0.027
C23	0.9722(11)	−0.2666(9)	0.9569(5)	0.022(2)
*H23A	0.9908	−0.264	0.9977	0.026
*H23B	0.9169	−0.3356	0.948	0.026
C24	0.8909(8)	−0.1609(9)	0.9387(4)	0.018(2)
C25	1.3273(11)	−0.2734(9)	0.7951(5)	0.023(2)
*H25A	1.3132	−0.279	0.7542	0.028
*H25B	1.3834	−0.3394	0.8082	0.028
C26	1.4475(9)	−0.1552(9)	0.8722(3)	0.017(2)
*H26A	1.5141	−0.2165	0.8816	0.02
*H26B	1.4929	−0.0808	0.8799	0.02
C27	1.3204(10)	−0.0572(9)	0.7901(5)	0.020(2)
*H27A	1.378	0.0119	0.7942	0.024
*H27B	1.2927	−0.0665	0.7502	0.024
C28	1.4038(9)	−0.1622(8)	0.8101(4)	0.017(2)
N1	0.1841(7)	0.3299(6)	0.5881(3)	0.0117(16)
*H1	0.1742	0.3916	0.5659	0.014
N2	0.4158(8)	0.2208(7)	0.5655(3)	0.0117(17)
*H2	0.4129	0.1524	0.5825	0.014
N3	0.3218(8)	0.4591(7)	0.6735(4)	0.0154(18)
*H3	0.3911	0.4637	0.6995	0.018
N4	0.4192(8)	0.4625(7)	0.5719(3)	0.0131(18)
*H4	0.3473	0.4734	0.5477	0.016
N5	0.3277(8)	0.2192(7)	0.6758(4)	0.0147(18)
*H5	0.3232	0.1531	0.6566	0.018
N6	0.5597(7)	0.3290(7)	0.6540(3)	0.0179(18)
*H6	0.5683	0.3859	0.6791	0.022
N7	0.9941(7)	0.3359(7)	0.7173(3)	0.0194(18)
H7C	1.0163	0.3432	0.7539	0.023
*H7D	0.9486	0.2699	0.711	0.023
*H7E	0.9415	0.3951	0.7056	0.023
N8	0.2552(7)	0.8407(8)	0.4772(3)	0.0232(18)
*H8C	0.2813	0.8522	0.5131	0.028
**H8D	0.2118	0.7732	0.4734	0.028
*H8E	0.1992	0.8975	0.4651	0.028
N9	0.9612(7)	−0.1706(7)	0.8399(3)	0.0179(18)
*H9	0.9518	−0.1108	0.8165	0.022
N10	1.1949(8)	−0.2799(7)	0.8195(4)	0.0155(19)
*H10	1.1943	−0.3472	0.8376	0.019
N11	1.0936(9)	−0.0376(8)	0.9223(4)	0.020(2)

**Atompositionen im UH-10 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
*H11	1.164	−0.0282	0.9475	0.024
N12	1.1955(9)	−0.0399(7)	0.8219(4)	0.0148(18)
*H12	1.1254	−0.0341	0.7963	0.018
N13	1.1015(8)	−0.2771(7)	0.9307(4)	0.0156(18)
*H13	1.0984	−0.3451	0.9132	0.019
N14	1.3343(7)	−0.1664(7)	0.9081(3)	0.0166(18)
*H14	1.3415	−0.1077	0.9322	0.02
N15	1.2281(7)	0.3439(8)	1.0299(3)	0.0248(18)
*H15C	1.2749	0.4083	1.0387	0.03
*H15D	1.2029	0.3441	0.9934	0.03
*H15E	1.2807	0.2826	1.0381	0.03
N16	0.5281(7)	0.8411(8)	0.7790(3)	0.0234(18)
*H16C	0.5803	0.9003	0.7911	0.028
*H16D	0.5049	0.8499	0.7426	0.028
*H16E	0.5742	0.7753	0.7844	0.028
OW1	1.4307(8)	0.1839(7)	0.9568(4)	0.046(2)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-10**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.0087(4)	0.0198(6)	0.0175(6)	−0.0005(6)	−0.0007(4)	0.0001(6)
Zn2	0.0095(5)	0.0284(7)	0.0200(6)	0.0047(7)	−0.0024(5)	−0.0002(6)
Zn3	0.0093(5)	0.0183(7)	0.0364(7)	0.0078(8)	0.0021(5)	0.0009(6)
Zn4	0.0085(5)	0.0189(7)	0.0421(8)	0.0007(9)	−0.0053(5)	−0.0008(6)
Co1	0.0105(6)	0.0102(8)	0.0265(8)	0.0016(6)	−0.0077(6)	0.0009(6)
Co2	0.0153(7)	0.0104(9)	0.0227(7)	0.0009(6)	−0.0113(6)	0.0004(5)
P1	0.0145(12)	0.0143(16)	0.0299(15)	0.0046(12)	−0.0084(12)	−0.0005(10)
P2	0.0196(14)	0.0275(16)	0.0111(14)	−0.0002(11)	−0.0028(13)	0.0060(11)
P3	0.0139(12)	0.0194(14)	0.0134(14)	0.0041(11)	−0.0010(12)	0.0009(10)
P4	0.0111(12)	0.0105(15)	0.0189(15)	0.0018(9)	−0.0041(12)	−0.0004(9)
P5	0.0143(11)	0.0104(13)	0.0217(14)	0.0023(12)	−0.0006(11)	−0.0028(11)
P6	0.0282(15)	0.0227(16)	0.0153(15)	0.0017(12)	−0.0032(14)	−0.0016(12)
P7	0.0322(16)	0.0157(15)	0.0157(15)	0.0003(11)	−0.0019(14)	0.0053(12)
P8	0.0077(10)	0.0139(14)	0.0170(13)	0.0003(10)	0.0011(11)	0.0006(10)
O1	0.016(4)	0.034(5)	0.060(6)	−0.003(4)	0.001(4)	−0.010(3)
O2	0.058(6)	0.034(5)	0.024(5)	0.012(4)	−0.007(5)	0.003(4)
O3	0.036(5)	0.011(4)	0.031(5)	0.006(3)	−0.005(4)	0.001(3)
O4	0.016(4)	0.032(4)	0.034(5)	0.003(3)	−0.014(4)	0.008(3)
O5	0.030(4)	0.044(5)	0.024(5)	−0.008(4)	−0.010(4)	0.018(4)
O6	0.040(4)	0.022(4)	0.011(4)	0.007(3)	−0.001(4)	0.011(4)
O7	0.031(4)	0.043(5)	0.001(3)	−0.007(3)	−0.001(3)	−0.018(3)
O8	0.035(4)	0.049(5)	0.024(5)	−0.003(4)	−0.007(4)	−0.010(4)
O9	0.022(4)	0.041(5)	0.038(5)	0.008(4)	−0.006(4)	0.016(3)
O10	0.036(4)	0.038(5)	0.005(4)	0.009(3)	−0.002(4)	0.008(3)



**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-10 (fortgesetzt)**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
O11	0.026(4)	0.016(4)	0.019(4)	0.002(3)	−0.002(3)	−0.001(3)
O12	0.013(3)	0.044(5)	0.021(4)	0.006(3)	−0.008(3)	−0.018(3)
O13	0.004(3)	0.091(7)	0.063(5)	−0.030(6)	0.006(3)	0.006(5)
O14	0.052(5)	0.002(3)	0.058(5)	0.006(3)	−0.010(4)	−0.004(3)
O15	0.118(8)	0.038(6)	0.025(4)	0.017(4)	−0.027(5)	−0.036(5)
O17	0.015(3)	0.024(4)	0.025(4)	0.001(3)	−0.001(3)	−0.008(3)
O18	0.021(4)	0.024(4)	0.026(5)	0.009(3)	0.002(4)	0.006(3)
O19	0.032(5)	0.030(5)	0.016(5)	−0.005(3)	0.001(4)	−0.006(3)
O20	0.023(4)	0.006(4)	0.062(6)	0.006(3)	−0.011(4)	0.006(3)
O21	0.027(4)	0.030(4)	0.043(5)	−0.012(4)	−0.011(4)	0.011(3)
O22	0.024(4)	0.027(4)	0.009(4)	0.003(3)	0.003(3)	−0.006(3)
O23	0.059(5)	0.038(5)	0.004(4)	0.003(3)	−0.008(4)	−0.005(4)
O24	0.041(5)	0.035(5)	0.059(6)	−0.019(4)	0.009(5)	−0.027(4)
O25	0.038(5)	0.036(5)	0.057(6)	0.027(4)	0.019(5)	0.033(4)
O26	0.056(5)	0.031(4)	0.008(4)	−0.007(3)	−0.002(4)	0.009(4)
O27	0.023(4)	0.014(4)	0.025(5)	0.000(3)	0.002(4)	0.000(3)
O28	0.037(5)	0.040(5)	0.045(6)	0.019(4)	−0.015(5)	−0.017(4)

**Bindungslängen und -winkel im UH-10**

Zn1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °			
O1	1.909(8)				
O5	1.935(8)	109.4(4)			
O9	1.956(8)	113.3(4)	110.3(3)		
O16	1.949(6)	105.4(3)	119.4(3)	98.6(3)	
	Zn1	O1	O5	O9	

Zn2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °			
O4	1.920(7)				
O8	1.914(8)	106.9(3)			
O12	1.975(7)	108.6(4)	117.8(3)		
O13	1.926(6)	102.3(4)	118.3(3)	101.6(4)	
	Zn2	O4	O8	O12	

Zn3	$d / \text{\AA}$	Winkel / °			
O17	1.927(7)				
O21	1.966(8)	114.5(3)			
O25	1.909(9)	109.5(4)	110.4(3)		
O32A	1.955(8)	101.7(4)	91.8(4)	128.1(4)	
O32B	2.147(15)	96.0(5)	130.1(5)	93.5(5)	41.9(5)
	Zn3	O17	O21	O25	O32A

**Bindungslängen und -winkel im UH-10 (fortgesetzt)**

Zn4	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O20	1.914(7)				
O24	1.921(9)	112.5(4)			
O28	1.953(8)	107.0(4)	109.6(4)		
O29A	2.019(9)	112.1(4)	91.4(4)	123.4(4)	
O31B	1.911(16)	102.8(7)	130.2(6)	91.3(6)	41.7(6)
	Zn4	O20	O24	O28	O29A

P1	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O1	1.519(7)				
O2	1.597(9)	107.0(5)			
O3	1.507(8)	111.1(5)	104.6(5)		
O4	1.523(7)	114.3(5)	106.6(5)	112.5(4)	
	P1	O1	O2	O3	

P2	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O5	1.529(8)				
O6	1.589(8)	107.7(5)			
O7	1.521(7)	109.5(4)	105.3(4)		
O8	1.522(8)	113.3(5)	108.4(4)	112.2(5)	
	P2	O5	O6	O7	

P3	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O9	1.506(7)				
O10	1.569(7)	107.3(4)			
O11	1.523(8)	113.2(4)	108.7(4)		
O12	1.534(7)	112.5(5)	103.4(4)	111.2(5)	
	P3	O9	O10	O11	

P4	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O13	1.504(7)				
O14	1.477(8)	114.7(6)			
O15	1.565(8)	107.5(6)	108.7(5)		
O16	1.546(6)	106.4(4)	115.3(4)	103.5(5)	
	P4	O13	O14	O15	

P5	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O17	1.505(7)				
O18	1.522(8)	111.2(4)			
O19	1.595(9)	107.1(5)	106.4(4)		
O20	1.530(7)	115.3(4)	111.2(5)	105.0(5)	
	P5	O17	O18	O19	

**Bindungslängen und -winkel im UH-10 (fortgesetzt)**

P6	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O21	1.516(8)			
O22	1.518(8)	111.6(5)		
O23	1.589(7)	103.5(5)	108.1(5)	
O24	1.495(8)	112.8(5)	112.7(5)	107.6(5)
	P6	O21	O22	O23

P7	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O25	1.516(8)			
O26	1.517(8)	114.0(5)		
O27	1.590(8)	107.5(5)	105.2(4)	
O28	1.530(9)	112.5(5)	110.1(5)	106.9(5)
	P7	O25	O26	O27

P8	<i>d</i> / Å	Winkel / °					
O29A	1.492(9)						
O29B	1.56(2)	58.6(8)					
O30	1.494(8)	111.7(6)	124.4(10)				
O31A	1.612(12)	104.6(6)	124.2(10)	111.3(5)			
O31B	1.508(18)	55.8(7)	106.0(11)	108.7(9)	53.2(7)		
O32A	1.508(9)	111.7(5)	53.3(8)	110.0(6)	107.3(6)	141.1(9)	
O32B	1.590(14)	138.4(8)	101.0(10)	109.5(7)	54.1(7)	105.6(8)	56.8(7)
	P8	O29A	O29B	O30	O31A	O31B	O32A

Co1	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
N1	1.968(7)					
N2	1.979(8)	86.8(3)				
N3	1.995(9)	91.2(3)	176.8(3)			
N4	1.967(8)	92.6(3)	91.6(3)	85.9(3)		
N5	1.975(9)	89.9(3)	92.7(3)	89.8(3)	175.1(4)	
N6	1.980(7)	175.0(3)	89.7(3)	92.5(3)	91.0(3)	86.7(3)
	Co1	N1	N2	N3	N4	N5

Co2	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
N9	1.964(7)					
N10	1.980(9)	87.1(3)				
N11	1.966(9)	90.2(3)	175.2(4)			
N12	1.981(8)	91.9(3)	90.2(3)	86.0(4)		
N13	1.996(9)	90.2(3)	93.8(4)	90.2(3)	175.6(4)	
N14	1.980(7)	175.7(3)	90.0(3)	92.9(3)	91.3(3)	86.8(3)
	Co2	N9	N10	N11	N12	N13

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-10 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D-H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H...A} / \text{\AA}$	$d_{D...A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
N1-H1	O26	0.900	1.919	2.817	174.87
N2-H2	O30	0.900	1.811	2.700	168.79
N3-H3	O12	0.900	2.211	3.077	161.18
N4-H4	O26	0.900	2.234	3.087	157.87
N5-H5	O30	0.900	1.896	2.767	162.31
N6-H6	O10	0.900	2.236	3.079	155.90
N7-H7C	O16	0.900	1.910	2.801	170.31
N7-H7D	O22	0.900	1.925	2.798	163.04
N7-H7E	O18	0.900	2.061	2.934	163.27
N8-H8C	O31A	0.900	1.716	2.541	151.05
N8-H8C	O32B	0.900	2.067	2.894	152.17
N8-H8D	O27	0.900	2.197	3.042	156.08
N8-H8E	O19	0.900	2.368	3.251	167.03
N9-H9	O23	0.900	2.009	2.898	169.15
N10-H10	O14	0.900	1.901	2.791	170.08
N11-H11	O7	0.900	1.919	2.817	175.31
N12-H12	O23	0.900	2.393	3.198	149.03
N12-H12	O21	0.900	2.477	3.289	150.24
N13-H13	O14	0.900	1.897	2.751	157.74
N14-H14	O7	0.900	2.005	2.883	164.50
N15-H15C	O2	0.900	2.516	3.384	162.13
N15-H15D	O15	0.900	1.743	2.640	173.86
N15-H15E	O6	0.900	2.290	3.130	155.32
N16-H16C	O3	0.900	1.921	2.814	171.15
N16-H16D	O29B	0.900	1.737	2.557	150.10
N16-H16D	O29A	0.900	2.023	2.895	162.72
N16-H16E	O11	0.900	1.903	2.785	166.07

## A.5 Röntgenbeugungsdaten des UH-11

### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-11

Summenformel	$[[\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{N}_8\text{H}_{36})]] [\text{Zn}_{3.5}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_7]$
molare Masse	1188.894 g/mol
Temperatur	293 K
Raumgruppe	— $R\bar{3}$
$a$	13.734(10)
$c$	32.729(10)
Volumen $V$	5346(6) Å <sup>3</sup>
$Z$	6
berechnete Dichte	2.199 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.07 mm · 0.07 mm · 0.03 mm
$2\theta$ -Bereich der Datenregistrierung	3.64° - 52.30°
gesammelte Reflexe	25524
unabhängige Reflexe	2355 (962 mit $I > 2 \sigma(I)$ )
Parameter	138
Goodness-of-fit	0.856
$R_{\text{int}}$	0.3454
$R$ -Werte (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0804
$wR_2$	0.2374
restliche Elektronendichte	1.20/ -0.94 e/Å <sup>3</sup>

### Atompositionen im UH-11 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$
Zn1	0.15506(14)	0.39829(13)	0.12565(5)	0.0307(5)
Zn2	0	0	0	0.0284(9)
Ni1	0	0	0.24864(9)	0.0249(7)
P2	0.1170(5)	0.2494(5)	0.04952(14)	0.0609(14)
P1	0.1604(3)	0.4069(3)	0.22099(10)	0.0259(8)
O1	0.1056(10)	0.2607(8)	0.0945(3)	0.048(3)
O2	0.1153(9)	0.3457(8)	0.1807(3)	0.043(3)
O3	0.3122(8)	0.4982(8)	0.1108(3)	0.036(2)
O4	0.0887(9)	0.4800(8)	0.1019(3)	0.041(2)
O5	0.0787(7)	0.3268(7)	0.2553(3)	0.032(2)
O6	0.0318(17)	0.1343(17)	0.0354(7)	0.162(11)
O7	0.2399(10)	0.2819(12)	0.0394(4)	0.072(4)
O8A	0.0818(17)	0.3195(17)	0.0229(5)	0.060(6)
O8B	0.116(3)	0.357(2)	0.0344(12)	0.059(11)
C1	0.2363(12)	0.1558(12)	0.2300(4)	0.035(3)
H1A	0.2372	0.2232	0.2188	0.042
H1B	0.3092	0.1613	0.2232	0.042

**Atompositionen im UH-11 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
C2	−0.1542(13)	0.0693(13)	0.2758(4)	0.040(4)
H2A	−0.0931	0.1398	0.2877	0.048
H2B	−0.2265	0.0555	0.2875	0.048
C3	−0.1217(14)	−0.0339(15)	0.3300(5)	0.049(4)
H3A	−0.1732	−0.1119	0.3391	0.059
H3B	−0.1439	0.0156	0.3442	0.059
C4	0	0	0.3430(6)	0.018(4)
C5	0.1217(12)	0.0696(13)	0.1682(4)	0.039(3)
H5A	0.1685	0.0518	0.1501	0.047
H5B	0.1462	0.1501	0.1644	0.047
C6	0	0	0.1548(6)	0.025(5)
N1	−0.1358(10)	−0.0268(10)	0.2859(3)	0.036(3)
H1	−0.1968	−0.0909	0.2779	0.043
N2	0.1427(10)	0.0522(10)	0.2101(3)	0.037(3)
H2	0.1617	−0.0017	0.2104	0.044
N3	0.3333	0.6667	0.0544(6)	0.035(5)
H3C	0.4045	0.6985	0.0636	0.042
H3D	0.294	0.5955	0.0636	0.042
H3E	0.3015	0.706	0.0636	0.042
N4	0	0	0.1083(8)	0.065(7)
H4A	0.0062	0.0647	0.0992	0.078
H4B	−0.0647	−0.0584	0.0992	0.078
H4C	0.0584	−0.0062	0.0992	0.078

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-11**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Zn1	0.0340(10)	0.0254(9)	0.0311(8)	−0.0029(7)	0.0008(7)	0.0137(8)
Zn2	0.0293(13)	0.0293(13)	0.027(2)	0	0	0.0147(7)
Ni1	0.0235(10)	0.0235(10)	0.0278(15)	0	0	0.0117(5)
P2	0.086(4)	0.069(3)	0.039(2)	−0.024(2)	−0.016(2)	0.047(3)
P1	0.0239(18)	0.0173(17)	0.0324(18)	0.0013(13)	0.0031(14)	0.0072(15)
O1	0.071(8)	0.030(6)	0.040(6)	−0.012(5)	0.001(5)	0.022(6)
O2	0.058(7)	0.035(6)	0.020(5)	−0.007(4)	0.000(4)	0.012(5)
O3	0.027(5)	0.038(6)	0.053(6)	0.003(5)	0.011(5)	0.023(5)
O4	0.044(6)	0.020(5)	0.063(7)	−0.002(4)	−0.005(5)	0.020(5)
O5	0.034(5)	0.017(5)	0.037(5)	0.011(4)	0.009(4)	0.007(4)
O6	0.123(16)	0.143(17)	0.20(2)	−0.153(17)	−0.037(14)	0.054(14)
O7	0.056(8)	0.111(11)	0.071(9)	−0.048(8)	−0.020(6)	0.058(8)

**Bindungslängen und -winkel im UH-11**

Zn1	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O1	1.947(9)			
O2	1.915(9)	103.4(4)		
O3	1.954(9)	106.1(4)	120.4(4)	
O4	1.929(10)	108.4(5)	118.1(5)	99.7(4)
	Zn1	O1	O2	O3

Zn2	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
O6	2.032(13)					
O6_\$3	2.032(13)	180.0(9)				
O6_\$4	2.032(13)	90.7(11)	89.3(11)			
O6_\$5	2.032(13)	89.3(11)	90.7(11)	180.0(10)		
O6_\$6	2.032(13)	90.7(11)	89.3(11)	90.7(11)	89.3(11)	
O6_\$7	2.032(13)	89.3(11)	90.7(11)	89.3(11)	90.7(11)	180.0(17)
	Zn2	O6	O6_\$3	O6_\$4	O6_\$5	O6_\$6

P1	<i>d</i> / Å	Winkel / °		
O2	1.520(9)			
O3	1.515(9)	113.0(6)		
O4	1.525(10)	112.2(6)	110.0(6)	
O5	1.580(9)	106.4(5)	109.7(5)	105.2(5)
	P1	O2	O3	O4

P2	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O1	1.495(11)				
O6	1.495(17)	110.3(10)			
O7	1.551(13)	109.7(7)	113.8(9)		
O8A	1.570(10)	101.1(13)	118.5(16)	102.4(13)	
O8B	1.543(9)	115.9(10)	96.7(14)	110.0(11)	22.3(13)
	P2	O1	O6	O7	O8A

Ni1	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
N1	2.101(12)					
N1_\$4	2.101(12)	89.7(5)				
N1_\$6	2.101(12)	89.7(5)	89.7(5)			
N2	2.132(12)	171.5(5)	97.2(5)	88.5(5)		
N2_\$4	2.132(12)	85.3(4)	171.5(5)	97.2(5)	88.5(5)	
N2_\$6	2.132(12)	97.2(5)	85.3(4)	171.5(5)	88.5(5)	85.3(4)
	Ni1	N1	N1_\$4	N1_\$6	N2	N2_\$4

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-11 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D–H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H\cdots A} / \text{\AA}$	$d_{D\cdots A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
N1–H1	O5	0.900	2.131	3.025	172.74
N2–H2	O2	0.900	2.397	3.231	154.31
N2–H2	O5	0.900	2.438	3.182	140.17
N3–H3C	O3	0.900	2.137	2.858	136.55
N3–H3D	O3	0.900	2.137	2.858	136.54
N3–H3E	O3	0.900	2.137	2.858	136.54
N4–H4A	O6	0.900	2.249	2.913	130.28
N4–H4A	O1	0.900	2.337	3.153	150.68
N4–H4B	O6	0.900	2.249	2.913	130.28
N4–H4B	O1	0.900	2.337	3.153	150.68
N4–H4C	O6	0.900	2.249	2.913	130.28
N4–H4C	O1	0.900	2.337	3.153	150.68

**Pulverdiffraktogramm des UH-11 (gemessen in Transmission mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)**

$d / \text{\AA}$	$2\theta / ^\circ$	rel. Intensität	h k l
11.224	7.871	8.94	1 0 1
10.933	8.081	7.44	0 0 3
9.648	9.159	23.72	0 1 2
6.883	12.851	18.66	1 1 0
6.748	13.110	29.46	1 0 4
5.863	15.098	30.76	0 2 1
5.738	15.431	6.07	0 1 5
5.601	15.809	100.00	2 0 2
5.455	16.236	8.19	0 0 6
4.817	18.404	6.40	0 2 4
4.463	19.880	19.08	2 1 4
4.344	20.427	20.33	1 2 2
3.945	22.519	18.32	2 1 4
3.731	23.825	27.41	3 0 3
3.634	24.477	5.47	0 0 9
3.440	25.883	21.55	2 2 0
3.287	27.104	36.02	–1 4 1
3.239	27.515	14.21	–3 4 2
3.209	27.774	8.09	3 0 6
3.153	28.282	10.93	1 0 10
3.063	29.128	13.31	1 3 4
3.026	29.492	33.17	–1 3 8



**Pulverdiffraktogramm des UH-11 (fortgesetzt)**

$d / \text{\AA}$	$2\theta / ^\circ$	rel. Intensität	h k l
2.866	31.182	7.09	0 2 10
2.724	32.854	6.65	0 0 12
2.695	33.210	17.43	-2 5 2
2.599	34.488	7.28	4 1 0
2.569	34.487	7.28	3 1 8
2.530	35.455	10.38	-4 5 3
2.346	38.340	9.09	-4 5 6
2.246	40.116	8.68	3 0 12
2.113	42.754	8.25	4 1 9
2.100	43.119	5.92	3 2 10
1.880	48.384	6.60	-4 5 12

## A.6 Röntgenbeugungsdaten des UH-12

### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-12

Summenformel	aufgrund vorhandener
molare Masse	Fehlordnung nicht bestimmt
Temperatur	293 K
Raumgruppe	<i>R</i> 32
<i>a</i>	17.3723(19) Å
<i>c</i>	57.104(8) Å
Volumen <i>V</i>	14925(3) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	18
berechnete Dichte	aufgrund vorhandener
	Fehlordnung nicht bestimmt
Kristallabmessungen	0.22 mm · 0.15 mm · 0.04 mm
2 $\theta$ -Bereich der Datenregistrierung	3.94° - 52.24°
Flack-Parameter	0.02(5)
gesammelte Reflexe	71041
unabhängige Reflexe	6596 (3810 mit $I > 2 \sigma(I)$ )
Parameter	367
Goodness-of-fit	1.023
$R_{\text{int}}$	0.2256
<i>R</i> -Werte (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0882
restliche Elektronendichte	5.885 / –0.783 e/Å <sup>3</sup>

### Atompositionen im UH-12 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Al1	0.49037(19)	0.76635(19)	0.00440(5)	0.0160(6)
Al2	0.6234(3)	0.6234(3)	0	0.0214(9)
Al3	0.8647(2)	0.8647(2)	0	0.0231(10)
Co1	0.34992(10)	0.32214(10)	0.08230(3)	0.0286(4)
P1	0.59687(18)	0.44755(17)	0.02355(5)	0.0216(6)
P2	0.67894(18)	0.80812(18)	0.02063(5)	0.0224(6)
P3	1	1	0.03482(9)	0.0252(11)
P4	0.3333	0.6667	0.03925(9)	0.0247(10)
O1	0.6007(6)	0.5366(5)	0.01868(15)	0.038(2)
O2	0.5702(5)	0.4196(6)	0.04842(13)	0.0333(19)
O3	0.6902(5)	0.4607(6)	0.01869(15)	0.0341(19)
O4	0.5315(5)	0.3800(5)	0.00605(14)	0.0277(18)
O5	0.6043(5)	0.8186(5)	0.00902(13)	0.0272(17)
O6	0.6484(6)	0.7084(5)	0.02012(14)	0.0318(19)
O7	0.7597(5)	0.8546(5)	0.00449(14)	0.0307(18)
O8	0.6979(6)	0.8449(6)	0.04512(13)	0.0328(18)
O9	0.4288(5)	0.7162(6)	0.02967(14)	0.0348(19)

**Atompositionen im UH-12 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
O10	0.3333	0.6667	0.0653(2)	0.036(3)
O11	0.9323(5)	0.9083(5)	0.02459(14)	0.0326(19)
O12	1	1	0.0599(3)	0.048(4)
C1	0.3394(9)	0.3090(9)	0.0338(2)	0.044(3)
*H1A	0.3015	0.2914	0.0196	0.053
*H1B	0.3894	0.2982	0.0309	0.053
C2	0.3746(9)	0.4063(9)	0.03909(19)	0.038(3)
*H2A	0.4162	0.4439	0.0267	0.045
*H2B	0.3251	0.419	0.04	0.045
C3	0.5081(9)	0.3952(10)	0.1079(3)	0.049(4)
*H3A	0.5391	0.4128	0.1232	0.059
*H3B	0.5456	0.4396	0.096	0.059
C4	0.4895(11)	0.3039(11)	0.1011(3)	0.053(4)
*H4A	0.5457	0.3038	0.0985	0.063
*H4B	0.4553	0.2604	0.1135	0.063
C5	0.1809(9)	0.2143(10)	0.1024(3)	0.051(4)
*H5A	0.1473	0.1889	0.0877	0.061
*H5B	0.145	0.1771	0.1157	0.061
C6	0.2009(10)	0.3066(11)	0.1054(3)	0.056(4)
*H6A	0.1453	0.3092	0.1047	0.068
*H6B	0.2287	0.3292	0.1209	0.068
C7	0.2649(9)	0.1297(10)	0.0948(3)	0.049(3)
*H7A	0.2961	0.1144	0.1068	0.059
*H7B	0.2016	0.0825	0.095	0.059
C8	0.2626(11)	0.1600(9)	0.0519(2)	0.052(4)
*H8A	0.2832	0.1504	0.0366	0.062
*H8B	0.197	0.1225	0.0523	0.062
C9	0.4040(10)	0.1873(10)	0.0719(3)	0.053(4)
*H9A	0.4281	0.1603	0.0829	0.064
*H9B	0.427	0.1869	0.0561	0.064
C10	0.3029(11)	0.1305(9)	0.0717(2)	0.047(4)
C11	0.2956(9)	0.4583(9)	0.0894(3)	0.048(4)
*H11A	0.2647	0.4682	0.1026	0.057
*H11B	0.2812	0.4803	0.075	0.057
C12	0.4464(10)	0.5146(8)	0.0710(2)	0.039(3)
*H12A	0.4339	0.5476	0.0588	0.047
*H12B	0.5114	0.5471	0.0738	0.047
C13	0.4295(11)	0.4783(9)	0.1142(2)	0.048(3)
*H13A	0.4927	0.5209	0.1176	0.057
*H13B	0.3946	0.4743	0.1284	0.057
C14	0.3989(9)	0.5145(9)	0.0938(2)	0.040(3)
N1	0.2877(7)	0.2572(7)	0.05387(16)	0.035(2)
*H1	0.2364	0.2581	0.0534	0.042
N2	0.4205(6)	0.4247(7)	0.06164(17)	0.033(2)
*H2	0.4716	0.425	0.0589	0.039

**Atompositionen im UH-12 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
N3	0.4371(7)	0.2816(7)	0.07914(18)	0.034(2)
*H3	0.4753	0.3156	0.0679	0.041
N4	0.4192(7)	0.3889(7)	0.10947(17)	0.034(2)
*H4	0.392	0.3551	0.1221	0.041
N5	0.2714(7)	0.2181(7)	0.10143(18)	0.041(3)
*H5	0.2935	0.2306	0.1161	0.049
N6	0.2610(7)	0.3612(8)	0.08696(19)	0.042(3)
*H6	0.228	0.3451	0.0738	0.05
N7	0.7573(11)	0.7199(12)	0.0676(2)	0.072(4)
N8	0.4254(10)	0.6076(8)	0.0996(3)	0.066(4)
OW1	1	1	0.1092(5)	0.102(8)
OW2	0.132(3)	0.256(3)	0.1623(6)	0.278(17)
OW3	−0.010(3)	0.121(3)	0.1441(8)	0.31(2)
OW4	0.0436(13)	0.3750(13)	0.1045(3)	0.117(6)
OW5	0.396(3)	0.090(3)	0.1401(6)	0.243(15)
OW6	0.6667	0.3333	0.0707(5)	0.109(9)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-12**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Al1	0.0098(14)	0.0114(15)	0.0259(16)	−0.0014(12)	−0.0028(12)	0.0047(12)
Al2	0.0144(16)	0.0144(16)	0.034(2)	−0.0013(9)	0.0013(9)	0.0061(18)
Al3	0.0121(16)	0.0121(16)	0.039(3)	0.0017(10)	−0.0017(10)	0.0015(18)
Co1	0.0259(8)	0.0340(9)	0.0254(7)	0.0011(6)	0.0006(6)	0.0145(7)
P1	0.0166(13)	0.0169(14)	0.0295(13)	0.0006(11)	0.0014(10)	0.0071(12)
P2	0.0185(14)	0.0165(14)	0.0341(15)	−0.0028(11)	−0.0027(11)	0.0102(12)
P3	0.0206(15)	0.0206(15)	0.034(3)	0	0	0.0103(8)
P4	0.0208(15)	0.0208(15)	0.033(3)	0	0	0.0104(8)
O1	0.052(6)	0.018(4)	0.049(5)	0.007(4)	0.012(4)	0.021(4)
O2	0.027(4)	0.038(5)	0.031(4)	0.005(4)	0.005(3)	0.013(4)
O3	0.022(4)	0.042(5)	0.039(5)	−0.004(4)	0.001(3)	0.016(4)
O4	0.021(4)	0.021(4)	0.042(5)	−0.006(3)	−0.010(3)	0.011(3)
O5	0.024(4)	0.031(4)	0.036(4)	0.000(3)	−0.001(3)	0.021(4)
O6	0.035(5)	0.016(4)	0.046(5)	0.002(3)	−0.002(4)	0.014(4)
O7	0.014(4)	0.030(4)	0.047(5)	−0.001(4)	0.003(3)	0.010(3)
O8	0.039(5)	0.030(4)	0.032(4)	−0.008(3)	−0.004(3)	0.020(4)
O9	0.018(4)	0.036(5)	0.042(5)	0.005(4)	0.000(3)	0.007(4)
O10	0.041(5)	0.041(5)	0.026(7)	0	0	0.021(3)
O11	0.024(4)	0.023(4)	0.041(5)	0.000(3)	−0.015(4)	0.004(4)
O12	0.054(7)	0.054(7)	0.034(8)	0	0	0.027(3)
C1	0.050(8)	0.063(9)	0.027(6)	−0.011(6)	−0.008(5)	0.033(8)
C2	0.045(8)	0.052(8)	0.021(6)	0.012(5)	0.006(5)	0.027(7)
C3	0.033(7)	0.054(9)	0.057(9)	−0.006(7)	−0.017(6)	0.019(7)
C4	0.067(10)	0.063(10)	0.049(9)	−0.001(7)	−0.020(8)	0.048(9)

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-12 (fortgesetzt)**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
C5	0.032(8)	0.052(10)	0.061(9)	0.009(7)	0.014(7)	0.015(7)
C6	0.035(8)	0.065(11)	0.070(10)	0.002(8)	0.031(7)	0.026(8)
C7	0.030(7)	0.040(8)	0.060(9)	0.002(6)	0.004(6)	0.005(7)
C8	0.067(11)	0.043(8)	0.036(7)	−0.005(6)	−0.006(7)	0.019(8)
C9	0.059(10)	0.041(8)	0.065(9)	−0.016(7)	0.005(7)	0.030(8)
C10	0.062(10)	0.033(8)	0.037(7)	−0.011(6)	0.005(6)	0.017(7)
C11	0.037(8)	0.043(9)	0.072(10)	−0.001(7)	0.012(7)	0.027(7)
C12	0.056(9)	0.032(7)	0.035(6)	0.010(5)	0.007(6)	0.025(7)
C13	0.058(9)	0.030(7)	0.047(8)	−0.013(6)	−0.016(7)	0.017(7)
C14	0.040(8)	0.032(7)	0.048(8)	0.002(6)	0.002(6)	0.018(6)
N1	0.036(6)	0.048(6)	0.026(5)	0.000(4)	−0.005(4)	0.025(5)
N2	0.024(5)	0.046(6)	0.032(5)	0.010(4)	0.003(4)	0.020(5)
N3	0.035(6)	0.025(5)	0.042(6)	0.010(4)	0.000(5)	0.015(5)
N4	0.037(6)	0.036(6)	0.035(5)	0.007(4)	−0.003(4)	0.022(5)
N5	0.038(6)	0.039(6)	0.036(5)	−0.003(5)	0.012(5)	0.012(5)
N6	0.027(6)	0.047(7)	0.049(6)	−0.007(5)	0.002(5)	0.016(5)
N7	0.080(11)	0.107(13)	0.059(8)	−0.005(8)	−0.013(8)	0.069(10)
N8	0.086(11)	0.038(7)	0.089(10)	−0.007(7)	−0.020(8)	0.042(8)

**Bindungslängen und -winkel im UH-12**

Al1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O3	1.753(9)			
O4	1.754(8)	104.9(4)		
O5	1.736(8)	109.7(4)	106.3(4)	
O9	1.747(9)	111.7(4)	111.0(4)	112.9(4)
	Al1	O3	O4	O5

Al2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O1	1.724(8)			
O1_\$1	1.724(8)	113.0(7)		
O6	1.746(8)	100.6(4)	114.8(4)	
O6_\$1	1.746(8)	114.8(4)	100.6(4)	113.6(6)
	Al2	O1	O1_\$1	O6

Al3	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O7	1.763(8)			
O7_\$1	1.763(8)	110.8(6)		
O11	1.741(8)	111.4(4)	105.3(4)	
O11_\$1	1.741(8)	105.3(4)	111.4(4)	112.7(6)
	Al3	O7	O7_\$1	O11

**Bindungslängen und -winkel im UH-12 (fortgesetzt)**

P1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O1	1.541(8)			
O2	1.497(8)	110.3(5)		
O3	1.545(8)	107.7(5)	110.5(5)	
O4	1.528(8)	107.2(5)	112.4(5)	108.5(5)
	P1	O1	O2	O3

P2	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O5	1.546(8)			
O6	1.537(8)	106.7(5)		
O7	1.529(8)	106.3(4)	107.0(5)	
O8	1.504(8)	111.6(5)	112.0(5)	112.8(5)
	P2	O5	O6	O7

P3	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O11	1.545(8)			
O11_\$6	1.545(8)	106.6(4)		
O11_\$7	1.545(8)	106.6(4)	106.6(4)	
O12	1.431(16)	112.2(3)	112.2(3)	112.2(4)
	P3	O11	O11 \$6	O11 \$7

P4	$d / \text{\AA}$	Winkel / °		
O9	1.537(8)			
O9_\$4	1.537(8)	108.1(4)		
O9_\$5	1.537(8)	108.1(4)	108.1(4)	
O10	1.489(14)	110.8(4)	110.8(4)	110.8(4)
	P4	O9	O9 \$4	O9 \$5

Co1	$d / \text{\AA}$	Winkel / °				
N1	1.964(10)					
N2	1.971(10)	86.5(4)				
N3	1.972(10)	91.2(4)	91.4(4)			
N4	1.951(10)	176.2(4)	91.1(4)	86.0(4)		
N5	1.963(10)	90.1(4)	175.5(5)	91.5(4)	92.4(4)	
N6	1.992(11)	90.5(5)	90.6(4)	177.5(4)	92.5(4)	86.5(5)
	Co1	N1	N2	N3	N4	N5

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-12 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D–H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H \cdots A} / \text{\AA}$	$d_{D \cdots A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
N1–H1	O8	0.900	2.100	2.957	158.70
N2–H2	O2	0.900	1.859	2.752	170.93
N3–H3	O2	0.900	2.059	2.938	164.91
N4–H4		0.900			
N5–H5		0.900			
N6–H6	O8	0.900	2.043	2.942	176.35

## A.7 Röntgenbeugungsdaten des UH-13

### Parameter der Einkristallstrukturanalyse des UH-13

Summenformel	$[[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{N}_8\text{H}_{35.5})]][\text{Al}_{0.5}\text{Zn}_3\text{P}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$
molare Masse	1160.423 g/mol
Temperatur	293 K
	—
Raumgruppe	$R\bar{3}$
$a$	13.563(7) Å
$c$	32.490(8) Å
Volumen $V$	5176(4) Å <sup>3</sup>
$Z$	6
berechnete Dichte	2.176 g/cm <sup>3</sup>
Kristallabmessungen	0.08 mm · 0.04 mm · 0.08 mm
$2\theta$ -Bereich der Datenregistrierung	3.76° - 52.28°
gesammelte Reflexe	24646
unabhängige Reflexe	2286 (1035 mit $I > 2 \sigma(I)$ )
Parameter	139
Goodness-of-fit	0.848
$R$ -Werte (Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ )	0.0881
restliche Elektronendichte	1.781 / -1.079 e/Å <sup>3</sup>

### Atompositionen im UH-13 (mit \* gekennzeichnete Wasserstoffatome wurden in die Struktur berechnet)

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Al1	0.3333	0.6667	0.1667	0.0134(18)
Zn1	0.09464(13)	0.82272(13)	0.04245(5)	0.0219(4)
Co1	-0.3333	0.3333	0.08361(9)	0.0155(7)
P1	-0.1737(3)	0.7338(3)	0.05380(9)	0.0156(7)
P2	0.2163(3)	0.7954(3)	0.11845(10)	0.0236(8)
O1	0.1897(9)	0.7764(9)	0.0724(3)	0.030(2)
O2	-0.0560(8)	0.7530(9)	0.0642(3)	0.033(2)
O3	-0.2569(8)	0.6500(7)	0.0871(3)	0.025(2)
O4	0.2552(8)	0.7136(9)	0.1331(3)	0.032(2)
O5	0.1517(7)	0.9809(7)	0.0566(3)	0.026(2)
O6	0.3043(10)	0.9171(9)	0.1272(3)	0.043(3)
O7	0.1044(10)	0.7681(11)	0.1423(3)	0.047(3)
O8	0.1070(10)	0.7823(9)	-0.0130(3)	0.038(3)
C1	-0.4953(12)	0.4025(12)	0.0651(4)	0.029(3)
*H1A	-0.5066	0.4669	0.0576	0.034
*H1B	-0.5592	0.3321	0.0534	0.034
C2	-0.1123(12)	0.4951(13)	0.1100(4)	0.029(3)



**Atompositionen im UH-13 (fortgesetzt)**

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
*H2A	−0.0579	0.5711	0.1213	0.035
*H2B	−0.0954	0.4384	0.1223	0.035
C3	−0.3984(13)	0.3949(13)	0.0035(4)	0.031(3)
*H3A	−0.3703	0.4663	−0.0124	0.037
*H3B	−0.4804	0.3458	−0.0027	0.037
C4	−0.2535(12)	0.4579(12)	0.1639(4)	0.030(3)
*H4A	−0.2881	0.5048	0.1712	0.036
*H4B	−0.1798	0.4896	0.1785	0.036
C5	−0.3333	0.3333	−0.0105(6)	0.020(5)
C6	−0.3333	0.3333	0.1787(6)	0.016(4)
N1	−0.3845(9)	0.4217(9)	0.0471(3)	0.018(2)
*H1	−0.333	0.4962	0.0497	0.022
N2	−0.3017(10)	0.2332(9)	0.1198(3)	0.024(2)
*H2	−0.2356	0.2404	0.1109	0.029
N3	−0.3333	0.3333	0.2235(6)	0.025(4)
*H3C	−0.361	0.2617	0.2328	0.03
*H3D	−0.3773	0.361	0.2328	0.03
*H3E	−0.2617	0.3773	0.2328	0.03
N4	−0.3333	0.3333	−0.0575(6)	0.034(5)
*H4C	−0.4048	0.3066	−0.0667	0.04
*H4D	−0.3066	0.2886	−0.0667	0.04
*H4E	−0.2886	0.4048	−0.0667	0.04

**Anisotrope Auslenkungsparameter im UH-13**

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Al1	0.013(3)	0.013(3)	0.014(4)	0	0	0.0065(13)
Zn1	0.0208(8)	0.0236(9)	0.0226(8)	0.0012(6)	−0.0010(6)	0.0121(7)
Co1	0.0135(9)	0.0135(9)	0.0197(14)	0	0	0.0067(5)
P1	0.0160(16)	0.0150(16)	0.0144(15)	0.0013(12)	0.0013(12)	0.0066(14)
P2	0.028(2)	0.0242(18)	0.0251(18)	0.0032(14)	−0.0061(14)	0.0176(16)
O1	0.049(7)	0.046(6)	0.017(5)	0.000(4)	0.001(4)	0.041(6)
O2	0.033(6)	0.039(6)	0.037(6)	0.005(5)	−0.004(5)	0.024(5)
O3	0.034(5)	0.015(5)	0.025(5)	0.008(4)	0.009(4)	0.012(4)
O4	0.025(5)	0.035(6)	0.048(6)	0.008(5)	−0.004(5)	0.025(5)
O5	0.011(5)	0.019(5)	0.048(6)	−0.002(4)	−0.002(4)	0.007(4)
O6	0.060(8)	0.025(6)	0.037(6)	0.009(5)	−0.012(5)	0.015(6)
O7	0.046(7)	0.075(9)	0.031(6)	−0.010(6)	0.007(5)	0.039(7)
O8	0.060(7)	0.043(6)	0.018(5)	0.008(4)	−0.004(5)	0.031(6)

**Bindungslängen und -winkel im UH-13**

Al1	<i>d</i> / Å	Winkel / °				
O4	1.842(9)					
O4_\$3	1.842(9)	179.998(2)				
O4_\$4	1.842(9)	88.6(5)	91.4(5)			
O4_\$5	1.842(9)	91.4(5)	88.6(5)	179.997(3)		
O4_\$6	1.842(9)	88.6(4)	91.4(5)	88.6(5)	88.6(4)	
O4_\$7	1.842(9)	91.4(5)	88.6(5)	91.4(4)	91.4(5)	180.0(5)
	Al1	O4	O4_\$3	O4_\$4	O4_\$5	O4_\$6

Zn1	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O1	1.951(9)				
O2	1.907(10)	111.9(4)			
O5	1.937(9)	106.0(4)	101.4(4)		
O8	1.916(10)	102.1(4)	115.6(5)	119.8(4)	
	Zn1	O1	O2	O5	

P1	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O2	1.521(10)				
O3	1.567(9)	106.5(5)			
O5	1.537(9)	108.6(5)	109.7(5)		
O8	1.505(9)	113.0(6)	105.9(6)	112.9(6)	
	P1	O2	O3	O5	

P2	<i>d</i> / Å	Winkel / °			
O1	1.532(9)				
O4	1.524(9)	108.8(5)			
O6	1.503(11)	111.2(6)	111.5(6)		
O7	1.574(11)	108.9(6)	108.5(6)	107.9(7)	
	P2	O1	O4	O6	

Co1	<i>d</i> / Å	Winkel [°]				
N1	2.039(10)					
N1_\$10	2.039(10)	89.6(4)				
N1_\$11	2.039(10)	89.6(4)	89.6(4)			
N2	1.999(11)	173.6(4)	95.4(4)	86.4(4)		
N2_\$10	1.999(11)	86.4(4)	173.5(4)	95.5(4)	89.0(5)	
N2_\$11	1.999(11)	95.5(4)	86.4(4)	173.5(4)	89.0(5)	89.0(5)
	Co1	N1	N1_\$10	N1_\$11	N2	N2_\$10

**Wasserstoffbrückenbindungen im UH-13 (D = Donor, A = Akzeptor)**

D–H	A	$d_{D-H} / \text{\AA}$	$d_{H...A} / \text{\AA}$	$d_{D...A} / \text{\AA}$	$\angle_{DHA} / ^\circ$
N1–H1	O3	0.900	2.177	2.985	149.15
N1–H1	O8	0.900	2.443	3.224	145.23
N2–H2	O3	0.900	1.986	2.885	175.97
N3–H3C	O5	0.900	2.005	2.797	145.98
N3–H3D	O5	0.900	2.005	2.797	145.98
N3–H3E	O5	0.900	2.005	2.797	145.97
N4–H4C	O1	0.900	2.174	3.024	157.43
N4–H4C	O4	0.900	2.272	2.871	123.73
N4–H4D	O1	0.900	2.174	3.025	157.43
N4–H4D	O4	0.900	2.272	2.871	123.72
N4–H4E	O1	0.900	2.174	3.024	157.43
N4–H4E	O4	0.900	2.272	2.871	123.73



---

## Lebenslauf

### ▪ Persönliche Daten

Name	Stefan Klingelhöfer
Geburtsdatum, -ort	19.01.1977, Hannover
Familienstand	ledig

### ▪ Schulbildung

1984 – 1988	Grundschule in Hannover
1988 – 1990	Orientierungsstufe in Hannover
1990 – 1996	Gymnasium Bismarckschule in Hannover
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### ▪ Grundwehrdienst

1996 – 1997	Grundwehrdienst in der Heeresfliegerwaffenschule Bückeburg
-------------	---------------------------------------------------------------

### ▪ Studium

10/1997 – 1/2003	Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Hannover
6/ 2002	Diplomprüfung
1/7/2002 – 2/1/2003	Diplomarbeit zum Thema „Untersuchungen zum Einsatz von <i>Sarcophagin</i> -Molekülen und -Komplexen in der strukturdirigierenden Synthese“

### ▪ Promotion

seit 1/2003	Promotionsstudium im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Peter Behrens) zum Thema „Der Einsatz von käfigartigen Metallkomplexen in der strukturdirigierenden Synthese von mikroporösen Festkörpern“
-------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### ▪ Beschäftigungsverhältnisse

7/1999 – 12/2001	studentische Hilfskraft im Institut für Werkstoff- kunde, Universität Hannover
seit 1/2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover



## Veröffentlichungen

### Artikel

S. Klingelhöfer, M. Wiebcke, P. Behrens, *Hydrothermal synthesis and structure determination of UH-6 and UH-8: Two novel zincophosphates containing cobalt complexes*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 158 A, 263-270.

S. Klingelhöfer, P. Behrens, *Structure-directed Synthesis of the New Zincophosphates UH-6 and UH-8*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630(11), 1736.

### Tagungsbeiträge

C. Kühn, S. Klingelhöfer, P. Behrens, *UH-3, a new zincophosphate framework with a very large ring. Conformational variety as a structure-directing effect.*, Kurzvortrag zur 15. Deutschen Zeolith-Tagung, Kaiserslautern, 5.-7. März 2003.

C. Kühn, S. Klingelhöfer, P. Behrens, *Conformational variety as a structure-directing effect in the synthesis of zincophosphates*, Beitrag zur 9th European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart, 3.-6. September 2003.

S. Klingelhöfer, C. Kühn, P. Behrens, *Structure Directed Synthesis of the New Zincophosphate UH-6*, Posterbeitrag zur 16. Deutschen Zeolith-Tagung, Dresden, 3.-5. März 2004.

P. Behrens, C. Kühn, C. Panz, S. Klingelhöfer, *Composites between Co(III)-amine complexes and zincophosphates: Structure-directing effects based on configurational and conformational isomerism*, Posterbeitrag zur 14th International Zeolite Conference, Kapstadt, 25.-30. April 2004.

S. Klingelhöfer, C. Kühn, P. Behrens, *Structure-directed synthesis of the new zincophosphates UH-6 and UH-8*, Posterbeitrag zur 12. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung: „Struktur-Eigenschafts-Beziehungen“, Marburg, 13.-15. September 2004.

S. Klingelhöfer, P. Behrens, *Structure-directed Synthesis of the Novel Zincoaluminophosphate UH-9*, Posterbeitrag zur 17. Deutschen Zeolith-Tagung, Giessen, 2.-4. März 2005.

S. Klingelhöfer, P. Behrens, *Sarcophagine complexes as structure-directing agents in the synthesis of zincophosphates*, Posterbeitrag zur 3. FEZA Conference, Prag, 22.-26. August 2005.

S. Klingelhöfer, P. Behrens, *Sarcophagine complexes as structure-directing agents in the synthesis of microstructured frameworks*, Kurzvortrag zur 18. Deutschen Zeolith-Tagung, Hannover, 1.-3. März 2006.



